

**Synthese von Organozinndendrimeren
und Einkristallröntgenstrukturanalysen organometallischer
Verbindungen der Elemente Zinn und Bismut**

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Master of Science
Stefan Heinz Mühle

Von der Fakultät II
Institut für Chemie
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Gernot Renger
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. Herbert Schumann
Berichter:	Prof. Dr.-Ing. Joachim Pickardt

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Oktober 2001

Berlin 2001

D 83

Abstract

Mühle, Stefan Heinz

Synthese von Organozinndendrimern und Einkristallröntgenstrukturanalysen organometallischer Verbindungen der Elemente Zinn und Bismut

Es werden divergente Methoden zur Synthese neuartiger Organozinndendrimere der ersten Generation mit Siliciumkern vorgestellt.

Die dendritische, mehrkernige Organozinnverbindung (Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (**7**) wird durch dreifache Hydrostannierung von Tetra(methylvinyl)silan mit Ph_3SnH erhalten. Eine vierfache Hydrostannierung findet nicht statt, da die vierte Methylvinylgruppe am Siliciumkern durch benachbarte Methylethyl- und Phenylgruppen sterisch abgeschirmt wird. Die vierfache Hydrostannierung gelingt jedoch mit reaktiveren Vinylgruppen am Siliciumkern. Das Organozinndendrimer Tetrakis[2-(triphenylstannyl)ethyl]silan (**11**) lässt sich mit einem Platinkatalysator darstellen. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bei der mehrfachen Hydrostannierung entstehen Nebenprodukte, wie 1,2-Bis(triphenylstannyl)ethan (**14**), 1,4-Bis(triphenylstannyl)butan oder Hexaphenyldistannan. Das Organozinndendrimer Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (**6**) wird durch vierfache Hydrostannierung mit Chloro(diphenyl)zinnhydrid aus Tetravinylsilan dargestellt.

Es werden die Einkristallstrukturen von $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (**11**), $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnH}_3]_4$ (**12**) und $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3(\text{THF})_2]_2[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3\text{THF}]_2$ (**13**) untersucht. Diese Organozinndendrimere der ersten Generation mit Ethylbrückeneinheiten besitzen das gleiche Dendrimerrückgrat, $\text{Si}-(\text{C}-\text{C}-\text{Sn})_4$. Die zwölf Endgruppen des Dendrimerrückgrats sind variabel. Aus **11** (C_6H_5) wird durch Bromierung **13** und daraus durch Hydrierung **12** synthetisiert. Das Bromozinndendrimer **13** weist in seiner Einkristallstruktur je zwei Dendrimerzweige mit einem und mit zwei THF-Molekülen auf, so dass die Zinnatome entweder verzerrt trigonal bipyramidal oder verzerrt oktaedrisch koordiniert sind. Die Dendrimerrückgrate von **11**, **12** und **13** besitzen jeweils zwei Dendrimerzweige, die sich unterhalb beziehungsweise oberhalb des Siliciumkerns ausstrecken. Bei den G1-Dendrimern **11**, **12** und **13** wird einer der oberen und einer der unteren Dendrimerzweige durch Drehung um eine zentrale Si-C-Bindung weiter nach oben beziehungsweise weiter nach unten orientiert. Dadurch liegen die Endgruppen auf der Dendrimeroberfläche weiter entfernt voneinander. Die variablen Sn...Sn-Abstände und die Si-C-C-Sn-Torsionswinkel des Dendrimerrückgrates reagieren empfindlich auf eine Veränderung der Endgruppen auf der Dendrimeroberfläche. Die Flexibilität des Dendrimerrückgrates zeigt sich eher in einer Änderung der Konformation der Dendrimerzweige als in einer Streckung der Dendrimerzweige. Dadurch wird der Raum zwischen den Dendrimerzweigen besser ausgenutzt.

Die Verbindung *catena*-Di(methylvinyl)bismutbromid (**9a**) wurde durch Bromierung von Trialkenylbismutan **8** synthetisiert. Die Einkristallstruktur von **9a** entspricht dem *pseudo*-trigonal bipyramidalen Strukturtyp $\text{R}_2\text{BiX}\cdots\text{D}$. In diesem Strukturtyp stellt das Halogenatom einen asymmetrischen Brückenliganden zwischen zwei benachbarten Bismutatomen dar. Die Kettenstruktur von **9a** formt Helices parallel zur b-Achse, wobei jede 360° -Windung ($11.270(3) \text{ \AA}$) einer Helix aus vier assoziierten Molekülen besteht und alternierend nahezu lineare $\text{Br}\cdots\text{Bi}-\text{Br}$ - und nahezu rechtwinklige $\text{Bi}-\text{Br}\cdots\text{Bi}$ -Baueinheiten aufweist.

Die Einkristallstruktur von $\text{Na}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{S}[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]_2\}$ (**16**) besteht aus einer leiterartig verbrückten Doppelkette. Zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten Tri(phenylthio)bismutan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{Bi}$ werden durch einen Phenylthioliganden ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$) symmetrisch verbrückt, und ein Natriumkation befindet sich auf den entstehenden Oktaederlücken. Die Koordinationsgeometrie um die Bismutatome ist nahezu ideal quadratisch pyramidal mit den Deltawerten $\Delta_1 = 2.8^\circ$ und $\Delta_2 = 2.5^\circ$.

Die Einkristallstruktur von $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]_3[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]$ (**17**) enthält drei verschiedene ionische Bismut(III)komplexe mit Nitratliganden und neutralen 18-Krone-6-Liganden. Die $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Kationen besitzen einander gegenüberliegende Nitratliganden.

Die vorliegende Arbeit entstand unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. rer. nat. Herbert Schumann
am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin.
Ihm danke ich besonders für die allzeit gewährte, freundliche Unterstützung
und für die Übernahme der ersten Berichterstattung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Joachim Pickardt
danke ich für die freundliche Unterstützung und die
Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Herrn Y. Aksu, Frau M. Borowski, Herrn S. Dechert, Herrn Dr. J. Demtschuk,
Herrn I. L. Fedushkin, Herrn Dr. F. Girgsdies, Herrn Dr. M. Keitsch,
Frau Dr. E. C. E. Rosenthal, Herrn S. Schutte, Frau Dr. B. C. Wassermann,
Herrn Dr. R. Weimann, Herrn Dr. J. Winterfeld und Herrn O. Zipffel
bin ich dankbar für die angenehme Zusammenarbeit, Anregungen und Diskussionen.

Allen Angehörigen des Arbeitskreises und des Graduiertenkollegs, die
mir mit Rat und Tat während meiner Promotionszeit geholfen haben,
möchte ich meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt insbesondere auch meinen Eltern und Mandy.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft
im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische
Aspekte von Metallkatalysatoren“.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	5
2. Bisheriger Kenntnisstand	10
3. Grundlagen der Einkristallröntgenstrukturanalyse	17
3.1. Kristallisation und Einkristallpräparation	17
3.2. Datensammlung mit dem CAD-4 und dem SMART Diffraktometer	17
3.3. Datenreduktion und Absorptionskorrektur	19
3.4. Strukturlösung und Verfeinerung	20
3.5. Auswertung der Strukturparameter	24
4. Zinnhaltige Dendrimere und Organobismutverbindungen	25
4.1. Synthese von Organozinndendrimern durch mehrfache Hydrostannierung	25
4.1.1. Divergenter Syntheseweg zu Organozinndendrimern	25
4.1.2. Synthese der Verzweigungseinheiten und der dendritischen Liganden	27
4.1.3. Synthese dendritischer Organozinnverbindungen durch Hydrostannierung mit Triphenylzinnhydrid	34
4.1.4. Synthese eines Organozinndendrimers durch Hydrostannierung von Tetravinylsilan mit Chloro(diphenyl)zinnhydrid	42
4.2. Strukturmerkmale der Organozinndendrimere $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (11), $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnH}_3]_4$ (12) und $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3(\text{THF})_2]_2[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3\text{THF}]_2$ (13)	45
4.2.1. Diskussion der Einkristallstrukturen von 11 , 12 und 13	45
4.2.2. Einkristallröntgenstrukturanalysen von 11 , 12 und 13	55
4.3. Strukturmerkmale der zweikernigen Organozinnverbindungen $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{SnPh}_3$ (14) und $\text{Br}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{SnBr}_3$ (15)	64
4.3.1. Diskussion der Einkristallstrukturen von 14 und 15	64
4.3.2. Einkristallröntgenstrukturanalysen von 14 und 15	69
4.4. Organobismutverbindungen mit polymerartiger Kettenstruktur im Festkörper und elektronegativen Elementen (Br, S) als Brückeneinheiten	77
4.4.1. Diskussion der Einkristallstruktur von $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{BiBr}$ (9a)	77
4.4.2. Diskussion der Einkristallstruktur von $\text{Na}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{S}[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]_2\}$ (16)	81
4.4.3. Einkristallröntgenstrukturanalysen von 9a und 16	89
4.5. 18-Krone-6 Bismut(III)komplexe	98
4.5.1. Einkristallstrukturdiskussion von $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]_3[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]$ (17)	98
4.5.2. Einkristallröntgenstrukturanalyse von 17	107
5. Experimenteller Teil	113
5.1. Arbeitstechniken	113
5.2. Analyseverfahren	113
5.3. Verzeichnis der dargestellten Verbindungen	114
5.4. Arbeitsvorschriften	115
6. Zusammenfassung	121
7. Anhang	127
7.1. Abkürzungsverzeichnis	127
7.2. Literaturverzeichnis	128

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Dendrimere sind hyperververzweigte und geordnet aufgebaute polymere Verbindungen, deren Entwicklungsstufen als Generationen bezeichnet werden [1]. Der Aufbau eines Dendrimers ist schalenartig gegliedert, wobei sich aus der vorhandenen Anzahl an Schalen die Generation des Dendrimers ergibt. Der Dendrimerkern repräsentiert die nullte Generation (G0). Da die übereinanderliegenden Dendrimerschalen aus gleichartigen Baueinheiten bestehen, ist der dreidimensional verzweigte Dendrimeraufbau periodisch (Abb. 1). Bei einem Dendrimer unterscheidet man drei Bereiche: den Dendrimerkern, der sich im Zentrum des Dendrimers befindet, die kaskadenartig aufgebauten Dendrimerzweige, die von dem Kern dreidimensional nach außen führen, und die Dendrimeroberfläche mit funktionalisierbaren Endgruppen.

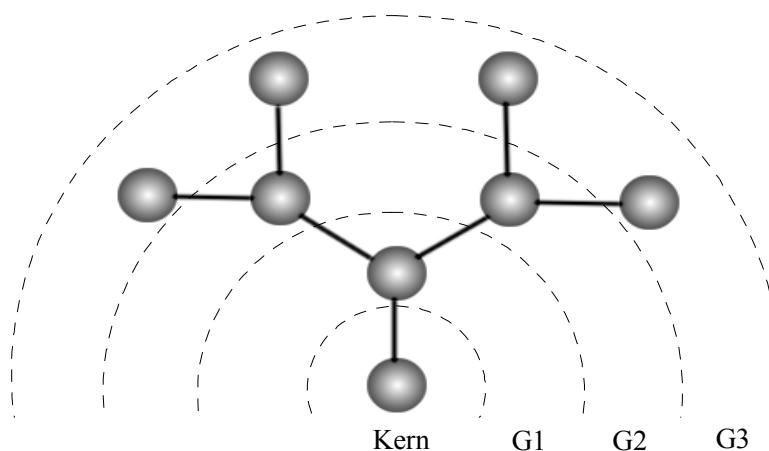


Abb. 1: Bauplan eines Dendrimerzweiges mit zentralem Kern und den Verzweigungsstellen. Die gestrichelten Linien zeigen die Grenzen der Dendrimergenerationen an.

Die Grundlagen für die Synthese von Dendrimeren wurden erst vor etwa 20 Jahren von *D. A. Tomalia* [2] und *F. Vögtle* [3] gelegt. Seitdem beschäftigen sich weltweit stetig mehr Arbeitsgruppen mit diesen interessanten Makromolekülen.

Organometallische Dendrimere [4] bilden eine Schnittstelle zwischen der organometallischen Komplexchemie und der Makromolekularen Chemie. Die Metallatome stellen reaktive Zentren im Dendrimer dar. Organometallische Dendrimere unterscheidet man hinsichtlich der Lage der Metallatome im Dendrimer. Es gibt Dendrimere, die ausschließlich im Kern Metallatome besitzen, deren Metallatome in jeder Generation vorhanden sind und die einzig an der Oberfläche organometallische Endgruppen tragen.

Je höher die Dendrimergeneration ist, desto mehr Endgruppen können auf der Oberfläche eines Dendrimers funktionalisiert werden [5]. Bei einem ideal gewachsenen Dendrimer steigt die Zahl an Endgruppen (N_E) exponentiell mit dem Anbau neuer Schalen mit Verzweigungsstellen gemäß folgender Gleichung.

$$N_E = k (\nu - 1)^g \quad (1)$$

k ist der Verzweigungsgrad am Dendrimerkern, ν ist die Bindungszahl an einer Verzweigungsstelle und g die Dendrimergeneration. Beim Dendrimerwachstum kommt es zu einer Verdichtung der Endgruppen auf der Dendrimeroberfläche, da das Volumen des Dendrimers nur in der dritten Potenz wächst, während das Teilvolumen, welches die Endgruppen beanspruchen, mit dem Exponenten g ansteigt.

Aufgrund der steuerbaren Reaktionssequenzen zum Aufbau von Dendrimeren lassen sich diese neuartigen Makromoleküle gezielt synthetisieren und an spezielle Aufgaben anpassen. Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen an Dendrimeren dienen der Entwicklung von Mehrzentrenkatalysatoren [6], sowie der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Nanostrukturen [3a, 7]. Weitere kommerziell interessante Einsatzmöglichkeiten liegen in pharmakologischen [3b, 8] als auch sensorischen [9] Bereichen. Die katalytisch aktiven Metallzentren sind bei Dendrimerkatalysatoren, sowie bei heterogenen Polymerkatalysatoren [10], in der Regel an der Oberfläche des Trägers verankert [6a]. Der Vorteil von Dendrimerkatalysatoren liegt in der kontrollierbaren Anzahl und Geometrie der aktiven Zentren auf der Trägeroberfläche. Somit kann die Erreichbarkeit der aktiven Zentren für herandiffundierende Reaktanden optimiert werden.

In der Literatur gibt es bereits einige richtungsweisende Beispiele von Dendrimeren mit bestimmten Funktionen. Ein interessantes kapselartiges Dendrimer wurde von *E. W. Meijer* [11] beschrieben. Es besteht aus einer flexiblen inneren Struktur und einer dichtgepackten, undurchlässigen Oberfläche und gibt eingeschlossene Moleküle in Abhängigkeit von deren Größe nur unter bestimmten, kontrollierbaren Außenbedingungen wieder frei. *S. C. Zimmerman* [12] konnte beobachten, wie sich sechs keilartige, hydrophile Dendrimerzweige (Dendrons) durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen selbst zu einem dendritischen Hexamer anordnen, ähnlich der Ausbildung der Quartärstruktur von Proteinen. Ein Dendrimer, entwickelt von *M. J. Fréchet* [13], mit hydrophilen inneren und hydrophoben äußeren Regionen wechselt seine Konformation in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, indem es sein Inneres reversibel nach außen kehrt. Nach *R. M.*

Crooks [14] könnten in Zukunft einzelne Dendrimerschichten auf Membranoberflächen zur Herstellung chemischer Sensoren genutzt werden. Anstelle der Dendrimerschichten könnten ebenfalls dichtgepackte Dendronschichten verwendet werden. Dendrons sind kegelförmige Makromoleküle vergleichbar mit Dendrimerzweigen, die von dem Dendrimerkern getrennt sind. Von *Z. Zheng* [7a] wurde Anfang dieses Jahres über dendronstabilisierte Gold-Nanopartikelchen (Gold-Dendron-Nanocomposite) berichtet, wobei die Dendrons eine Schutzschicht um das Gold-Nanopartikelchen bilden. Die Dendrons haben ein Poly(benzylether)rückgrat und an der Spitze jedes einzelnen Dendrons, die an das Gold bindet, befindet sich eine 4-Pyridon-Gruppe, die daher auch Fokusgruppe genannt wird.

Seit einigen Jahren sind Poly(amidoamin)-, Poly(propenimin)- und Poly(amin)dendrimere kommerziell erhältlich (PAMAM, PPI, ASTRAMOL) [3c]. Ebenfalls von wirtschaftlichem Interesse sind Dendrimere, die auf einem ASTRAMOL- oder PPI-Dendrimerückgrat der dritten Generation aufbauen [8a]. Sie weisen eine polykationische Struktur auf, besitzen eine stark antibakterielle Wirkung und gute Zellmembranpermeabilität. An der Dendrimeroberfläche sind in hoher Konzentration Dimethyldodekylammonium-chlorid-Gruppen verankert.

Als Folge der kompakten dendritischen Bauweise und des hohen Metallgehalts besteht die Möglichkeit, organometallische Dendrimere in Zukunft als Röntgenkontrastmittel einzusetzen [15]. Die Wirkung von Röntgenkontrastmitteln beruht auf einer Veränderung der Röntgendichte des zu untersuchenden Gewebes oder Gefäßsystems, wodurch dieses im Röntgenbild sichtbar gemacht wird. Heutzutage sind iodhaltige Röntgenkontrastmittel oder oral aufzunehmendes, unlösliches BaSO_4 gebräuchlich, die beide als positive Kontrastmittel wirken, welche Röntgenstrahlung intensiver absorbieren als das umliegende Gewebe [3b]. Es wurden auch negative Kontrastmittel wie gasförmiges, inertes Xenon oder CO_2 als Blutersatz getestet, da sie Röntgenstrahlung schwächer absorbieren als ihre Umgebung. Die Entwicklung iodhaltiger Dendrimere basiert auf der Trägerung möglichst vieler nicht-ionischer Triiodbenzolgruppen auf einem organischen Dendrimerückgrat [3b]. Die Empfindlichkeit von Röntgenkontrastverfahren ist im Vergleich zu MIT (Magnetic Resonance Imaging) oder genauester computertomografischer Verfahren niedrig und es ist mehr Absorptionsmittel zu verabreichen. Daher sollten potenzielle Kontrastmittel frei von pharmakologischen Effekten sein [16].

Einfache organometallische Komplexverbindungen, die auf ihre Eigenschaften als Röntgenkontrastmittel untersucht wurden, zeigen eine zu geringe Wasserlöslichkeit oder

besitzen einen zu niedrigen Metallgehalt, so dass sie bisher nicht für pharmazeutische Zwecke nutzbar sind [17].

Unser Interesse an Organozinn- und Organobismutverbindungen als Synthesebausteine für Dendrimere resultiert aus dem hohen Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlung der schweren Elemente Zinn und Bismut. Desweiteren können organometallische Dendrimere einen hohen Metallgehalt besitzen, der in Hinblick auf die pharmazeutische Verwendung ebenso wichtig ist wie die Möglichkeit, die Dendrimere so zu funktionalisieren, dass sie wasserlöslich sind.

Gegenwärtig ist der Wissensstand auf dem Gebiet der Organozinnchemie [18] umfangreicher als auf dem Gebiet der Organobismutchemie [19], obgleich die ersten Organometallverbindungen des dreiwertigen Bismuts bereits 1887 von *A. Marquart* [20] dargestellt wurden. Beide Elemente können in Verbindungen mit geeigneten Liganden (Lewis-Basen) erhöhte Koordinationszahlen aufweisen. Das zeigt sich beispielsweise in der Assoziation von Organometallverbindungen durch Ausbildung von Ligandenbrücken [18b]. Eine hohe Bedeutung in der organischen Synthese erlangten Kupplungsreaktionen organischer Elektrophile mit Organozinnverbindungen zur Knüpfung von C–C-Bindungen (*J. K. Stille*) [18e]. Vor allem der Einsatz von Organozinnverbindungen als PVC-Stabilisatoren oder als biozide sowie fungizide Wirkstoffe in der Schädlingsbekämpfung führte zu wirtschaftlichem Nutzen [18d].

Das Interesse an anorganischen und organometallischen Bismutverbindungen ist aufgrund des wirkungsvollen Einsatzes in der organischen Synthese [21] in den beiden letzten Jahrzehnten erheblich angestiegen. Organobismutverbindungen, die Liganden mit Heteroatomen enthalten (S [22], O [23], N [24]), zeigen, dass die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Metallzentren koordinativ abgesättigt und somit stabilisiert werden können. Dieser Effekt innerer Stabilisierung konnte 1997 von *H. Suzuki* eindrucksvoll bei der Synthese der ersten Organobismutdendrimere [25] genutzt werden. Im Gegensatz zu den zahlreichen bekannten mehrkernigen Organozinnverbindungen [26] gibt es erst wenige Einkristallstrukturen mehrkerniger Organobismutverbindungen [27]. Organobismutverbindungen (BiR_3) lassen sich per Umesterungsreaktion in die stabileren Thioderivate ($\text{Bi}(\text{SR})_3$) umwandeln, was zur Synthese mehrkerniger Komplexe vorteilhaft sein kann [28]. Desweiteren entstehen mit aromatischen Liganden stabilere Organobismutverbindungen als mit aliphatischen. Die Verbindungen des dreiwertigen Bismuts sind stabiler als die des fünfwertigen [19a].

In dieser Arbeit sollen Synthesewege zu neuen organometallischen Dendrimeren entwickelt werden. Diese sollen mit Zinn- oder Bismutatomen an den Verzweigungsstellen versehen sein, die durch kurzkettige Brückenliganden verbunden sind. Durch die Variation der Brückenliganden soll die innere Stabilität der Dendrimere und die Auswirkung auf Größe und Dichte untersucht werden. Die äußeren Oberflächenliganden (Endgruppen des Dendrimers) eignen sich dazu, die Polarität, Löslichkeitseigenschaften und externe Stabilität des Dendrimers gegenüber Oxidation oder Hydrolyse zu definieren. Von allen Dendrimeren und den neuen organometallischen Baueinheiten sollen Einkristallröntgenstrukturanalysen angefertigt werden.

2. Bisheriger Kenntnisstand

Seit einigen Jahren wächst die Anzahl der Publikationen, die Synthesen neuartiger Dendrimer-Systeme beinhalten. Im Prinzip wird bei der Darstellung von Dendrimeren zwischen der divergenten [29, 30, 31] und der konvergenten Synthesemethode [32, 33, 34] unterschieden. Bei der konvergenten Methode wird das Dendrimer aus segmentförmigen Dendrons aufgebaut. Das Wachstum der Dendrons vollzieht sich durch die wiederholte Anwendung einer bestimmten Reaktionssequenz von außen nach innen, bezogen auf die Struktur des entstehenden Dendrimers. Jedesmal, wenn diese Reaktionssequenz durchlaufen wird, vergrößert sich das Dendron und es entsteht die nächsthöhere Generation. Anhand der folgenden beispielhaften Reaktionssequenz wurden die Dendrons eines Organoplatindendrimers [33] von *S. Takahashi* bis zur dritten Generation aufgebaut (Abb. 2). Zwei aromatische Verzweigungseinheiten mit platinhaltigen Endgruppen und einer reaktiven endständigen Ethynylfunktion werden katalytisch mit den platinhaltigen Brückeneinheiten einer silylgeschützten Verzweigungseinheit verbunden (a).

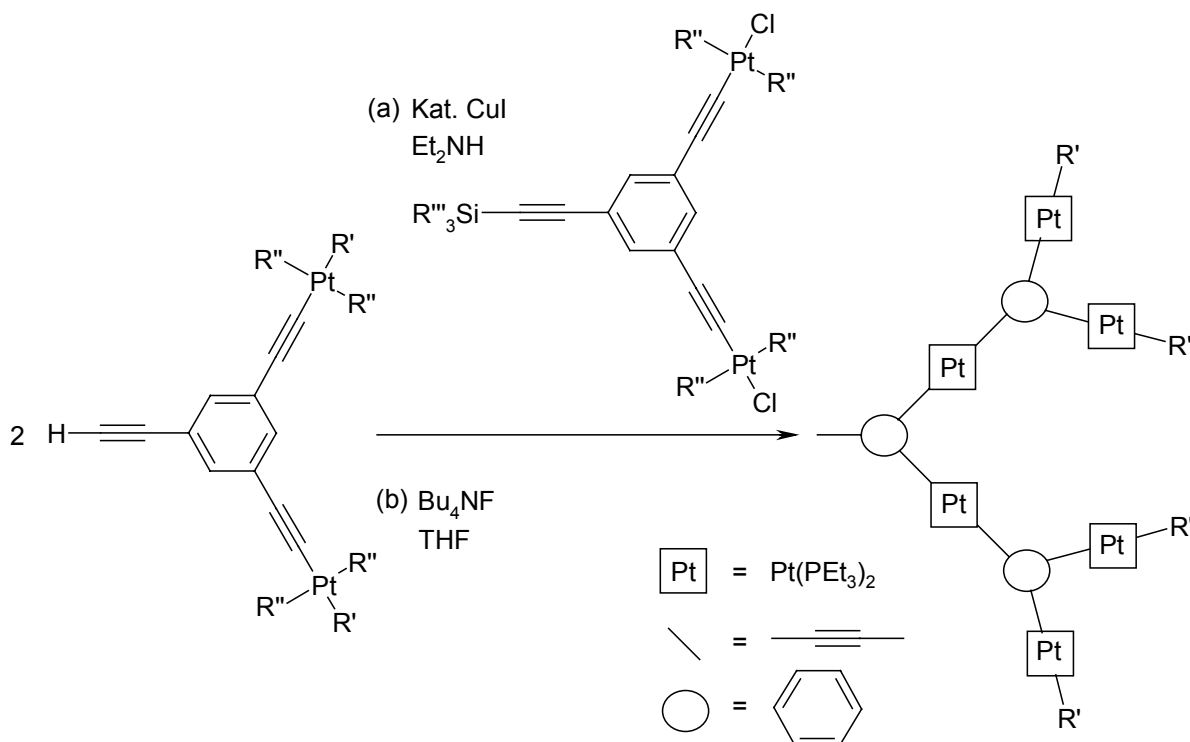


Abb. 2: Die wiederholbare Reaktionssequenz für das konvergente Wachstum eines Dendrons [33]. Erst die Kombination von drei segmentförmigen Dendrons führt zu einem neuartigen Organoplatindendrimer.

Nach dem Entschützen (b) der Fokusgruppe (Dendronspitze) entstehen aktivierte Dendrons der zweiten Generation. Durch Wiederholung der Reaktionssequenz werden sie erneut mit den platinhaltigen Brückeneinheiten einer silylgeschützten Verzweigungseinheit

verknüpft (a) und somit die dritte Dendrongeneration erhalten. Das Wachstum der Dendrons lässt sich entweder weiter fortsetzen oder das gewünschte Dendrimer wird durch Verbindung der vorgefertigten Dendrons mit einem geeigneten Kernmolekül (G0) fertiggestellt.

Bei der divergenten Synthesemethode beginnt der Dendrimeraufbau mit einem zentralen Kernmolekül. Um den Kern herum wird das Dendrimer schalenartig von innen nach außen durch Wiederholung einer bestimmten Reaktionssequenz aufgebaut. Eine solche Reaktionssequenz besteht beispielsweise aus einer Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche, gefolgt von der Addition von Brückenliganden und einer Verknüpfung mit neuen Verzweigungsstellen der nächsthöheren Generation.

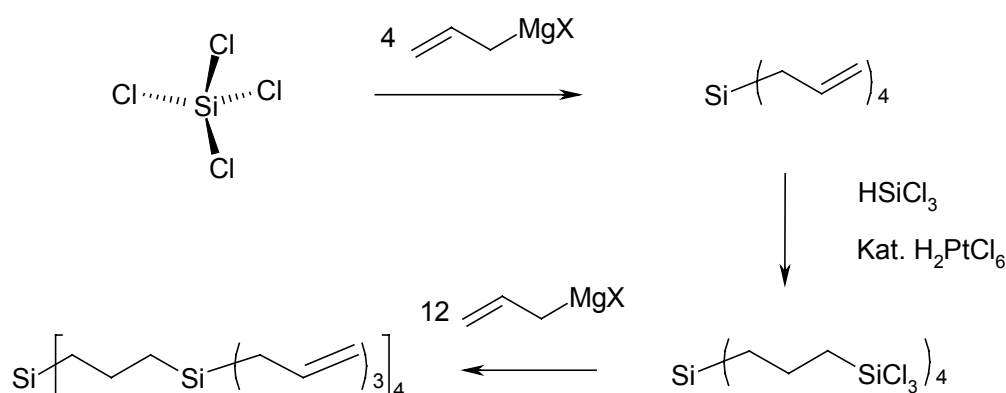


Abb. 3: Divergentes Wachstum eines Organosiliciumdendrimers [31]. Die Verknüpfung mit neuen Verzweigungsstellen per Hydrosilierung bewirkt hier im gleichen Syntheseschritt eine Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche mit Chloratomen.

A. W. van der Made [31] konnte an Organosiliciumdendrimern (Abb. 3) demonstrieren, bis zu welcher Generation sich das Dendrimerwachstum in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Ligandenbrücken fortsetzen lässt und gelangte mit Dekylketten bis zur siebten Dendrimergeneration [4b]. Die vierte Generation eines gleichartigen Organosiliciumdendrimers konnte von D. Seyferth [35] mit kurzen Ethylketten als Brückenliganden synthetisiert werden. Dieses Dendrimer lässt sich auf der Oberfläche vollständig hydrieren, wobei sich wegen der Oberflächenverdichtung sterisch günstig auswirkte, dass Hydridoliganden die kleinstmöglichen denkbaren Endgruppen darstellen. Die ersten zwei publizierten Ergebnisse von Einkristallröntgenstrukturanalysen von Dendrimern der zweiten Generation waren Carbosilanstrukturen, auf die im Kapitel 4.2. genau eingegangen wird [35, 36].

Der Vorteil eines divergenten gegenüber einem konvergenten Ansatz liegt darin, dass nicht erst im letzten Syntheseschritt die sterisch anspruchsvollen Dendrons miteinander verknüpft werden müssen [29]. Jedoch sind insbesondere bei der divergenten

Synthesemethode viele Reaktionen mit hoher Ausbeute notwendig, um den Anteil an statistischen Fehlstellen im Dendrimerrückgrat möglichst gering zu halten. Die statistische Möglichkeit, dass ein Dendrimerzweig eine fehlerhafte Konstitution aufweisen kann, führt zu der analytisch untersuchten Polydispersität von Dendrimern [2a]. Tendenziell kommen statistische Fehlstellen vor allem in höheren Dendrimergenerationen vor. Ähnlich wie bei der Dendrimer-synthese treten statistische Aufbaudefekte auch bei der Festphasen-Peptidsynthese nach *R. B. Merrifield* [37] auf.

Die Methode des Dendrimeraufbaus kann durchaus auch gemischt divergent und konvergent sein (Abb. 4). Entscheidend für die Synthesemethode ist die Auswahl der Verknüpfungsreaktion mit den Verzweigungsstellen der nächsten Dendrimergeneration.

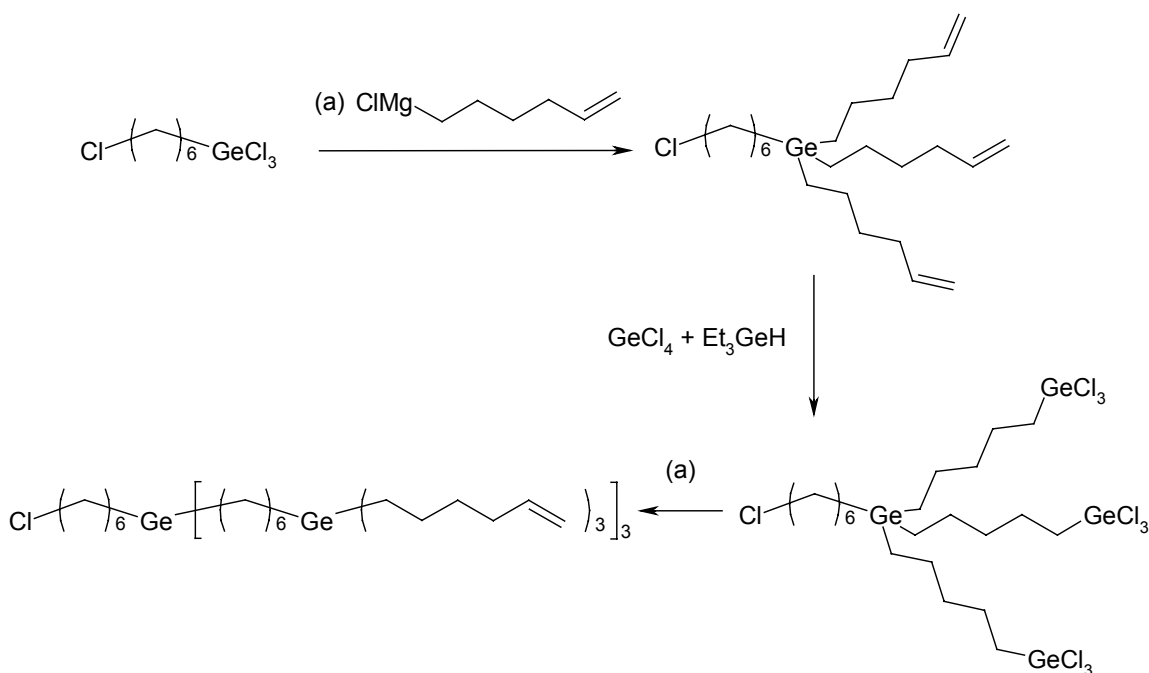


Abb. 4: Divergentes Wachstum von Dendrons per Hydrogermierung und Grignardreaktion [29]. Die Hydrogermierung erfolgt mit HGeCl_3 nach einer in situ Reduktion von GeCl_4 mit Et_3GeH ohne Lösungsmittel.

Bestehen die Verzweigungsstellen aus Germaniumatomen [29] und soll die Addition der nächsten Generation per Hydrogermierung mit HGeCl_3 an Alkenylgruppen erfolgen, so resultiert daraus eine divergente Vorgehensweise. Die entstehenden Dendrons müssen jedoch auf konvergente Weise mit einem Dendrimerkern verbunden werden.

Über die Synthese der ersten unsymmetrischen Dendrimere wurde erst vor einem Jahr von *Z. Peng* [38] berichtet. In einem unsymmetrischen Dendrimer befinden sich zwischen Kern und Endgruppen unterschiedlich viele oder verschieden konstituierte Verzweigungsstellen, abhängig davon, welchen Verzweigungen man vom Kern bis zu den Endgruppen folgt. Ein Phenylring erlaubt beispielsweise eine *para*- sowie eine *meta*-

Verzweigung [38]. Somit wird die Lage oder sogar die Anzahl der Endgruppen an der Dendrimeroberfläche beeinflussbar. Es ergeben sich andere Eigenschaften als bei symmetrischen Dendrimeren. Bei allen ideal gebauten symmetrischen Dendrimeren liegen zwischen Kern und einer beliebigen Endgruppe immer gleich viele Verzweigungsstellen und an jeder Verzweigungsstelle teilt sich der Weg vom Kern zu den Endgruppen symmetrisch auf. Zum Beispiel sind die Verzweigungsstellen eines Carbosilandendrimers, die $\text{Si}(-\text{R})_4$ -Gruppen, tetraedrisch gebaut und es ergeben sich drei äquivalente Wege zu den Endgruppen.

Der Einbau von Metallatomen stellt eine Möglichkeit dar, Dendrimere zu funktionalisieren [4]. Die meisten organometallischen Dendrimere, über die bisher berichtet wurde, besitzen ein organisches Rückgrat und die Metallatome sind ausschließlich mit der Dendrimeroberfläche verbunden [30, 32, 39]. Solche oberflächenfunktionalisierten Dendrimere können für die homogene Katalyse [40] nützlich sein und erlauben es, den dendritischen Katalysator [6, 41] durch Ultrafiltration zurückzugewinnen [42]. Carbosilandendrimere mit palladiumfunktionalisierten Phosphingruppen an der Oberfläche werden erfolgreich als Katalysatoren bei der allylischen Alkylierung [40] in einem Membranreaktor mit kontinuierlichem Fließbetrieb eingesetzt [36].

Bei einigen neueren organometallischen Dendrimeren hingegen gehören die Metallatome als Baueinheiten zu jeder einzelnen Generation des Dendrimerrückgrats [25, 29, 33]. Um die reaktiven Metallzentren im Dendrimer zu schützen, werden sie durch geeignete Liganden sterisch abgeschirmt [4, 33] und elektronisch stabilisiert [25, 41, 43].

Es gibt auch organometallische Dendrimere, bei denen sich ausschließlich im Kern Metallatome befinden. So konnte durch Poly(benzylether)dendrons ein dreiwertiges Lanthanoidion (Er^{3+} , Tb^{3+}) eingeschlossen werden [9a]. Das resultierende Lanthanoiddendrimer dient als Modell lichtfokussierender Photosysteme, wie sie in der Natur auftreten. Dabei wirken die Dendrimerzweige quasi wie Lichtantennen. Die absorbierte Lichtenergie wird auf den Lanthanoidkern übertragen, der aufgrund des sterischen Schutzes durch die Dendrons die Energie einige Zeit speichert, bevor er sie per Photolumineszenz wieder abgibt.

Zum Aufbau von Dendrimeren werden multifunktionelle Synthesebausteine verwendet. Insofern sind die Voraussetzungen zur Ausbildung von Dendrimerverbrückungen [2a, 44] sowie zur Copolymerisation gegeben, und es muss bei vielen Synthesen unter Einsatz von Schutzgruppen [45] gearbeitet werden [33, 46].

Das erste Organozinndendrimer Tetrakis[(trimethylstannyl)methyl]zinn wurde 1984 von *T. N. Mitchell* [47] beschrieben. Es handelt sich dabei um ein Dendrimer der ersten

Generation, das für NMR-spektroskopische Untersuchungen an ^{119}Sn -Atomkernen synthetisiert wurde. Von gemischten Dendrimeren mit Silicium- und Germaniumkern (M) $(\text{Me}_3\text{SnCH}_2)_4\text{M}$ wurde ebenfalls berichtet [47]. Bereits im Jahre 1968 wurde die Synthese der kompakten, dendrimerartigen Verbindung $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Si}$ publiziert, die aus $\text{Me}_3\text{SnSiH}_3$ und drei Äquivalenten Me_3SnCl gewonnen wird [48]. Einige wenige Einkristallstrukturen mehrkerniger Organozinnverbindungen sind bisher in der Cambridge Structure Database (CSD) [49] enthalten. Eine Suche ergab zinnhaltige Oligomere zyklischer Bauweise mit zwei bis vier Zinnatomen pro Molekül [50]. Diese wurden durch Umsetzung von bifunktionellen Bis(lithiodiphenylstannyl)alkanen mit zinnhaltigen Halogenverbindungen erhalten. Erst vor einem Jahr wurde von der Synthese des als Dendrimerkern einsetzbaren Tetrakis(lithiomethyl)silans durch *C. Strohm* berichtet, das durch Umsetzung von $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SPh})_4$ mit LiDBB (Lithium-*p,p'*-di-*tert*-butylbiphenylid) gewonnen wird [51]. Durch weitere Umsetzung mit Bu_3SnCl konnte das Organozinnndendrimer Tetrakis[(tributylstannyl)methyl]silan mit Siliciumkern synthetisiert werden. Verbindungen mit zwei Zinnatomen wurden im Jahre 1959 durch doppelte Hydrostannierung von langkettigen Olefinen dargestellt [52]. Die Hydrostannierungen erfolgten bei stark variierenden Produktausbeuten (30 bis 91 %) mit einem Überschuss an Triphenylzinnhydrid durch zweistündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100 °C ohne zusätzliches Lösungsmittel.

Die Addition von Organozinnhydriden [53] an Mehrfachbindungen von Olefinen wird zumeist auf radikalischem Wege [54] durchgeführt (Abb. 5). Dem Reaktionsgemisch wird in geringen Mengen ein Radikalinitiator zugesetzt. Zunächst werden bei den Kettenreaktionen langlebigere Organozinnradikale gebildet, die im nächsten Schritt regiospezifisch in *anti*-Markownikow-Richtung an die Mehrfachbindung addiert werden.

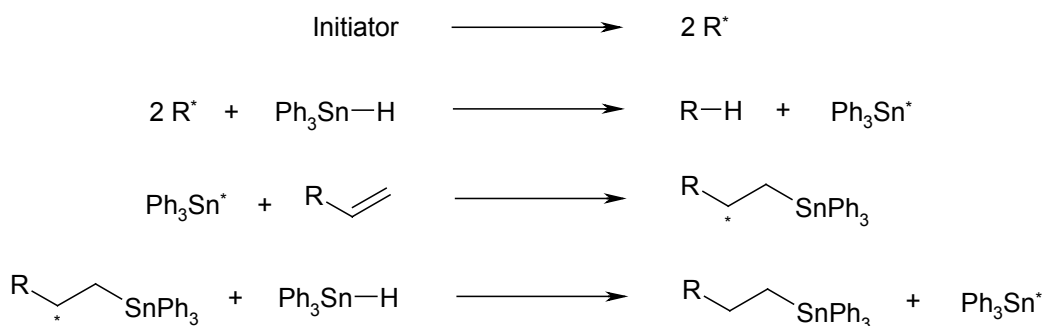


Abb. 5: Hydrostannierung nach dem Mechanismus einer radikalischen Kettenreaktion [54]

Hierbei übernimmt das höhersubstituierte Kohlenstoffatom der betreffenden Bindung die radikalische Funktion. Der Reaktionszyklus schließt sich, indem ein Wasserstoffatom eines weiteren Moleküls Organozinnhydrid übertragen wird.

Die Hydrostannierung kann analog der Hydrosilierung auch mittels des Speier- (H_2PtCl_6 in $^i\text{PrOH}$) [55] oder Karstedt-Katalysators (H_2PtCl_6 in $[\text{Me}_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})\text{Si}]_2\text{O}$) [56] durchgeführt werden. Der Reaktionsmechanismus verläuft regioselektiv oder regiospezifisch in *anti*-Markownikow-Richtung. Die sehr reaktiven Organohalogenozinnhydride [57] lassen sich ohne Katalysator oder Initiator zur Hydrostannierung einsetzen.

Zur Analytik von Dendrimeren gehört die komplexe Aufgabe der Charakterisierung struktureller Feinheiten im makromolekularen Dendrimerrückgrat. Oft muss zwischen gleichartigen Strukturelementen oder mehrfach vorhandenen funktionellen Gruppen unterschieden werden, die nur in ihrer Position innerhalb des Dendrimerrückgrats variieren. Die räumliche Nähe zwischen benachbarten Brückenliganden oder den Endgruppen eines Dendrimerzweiges kann eine Einschränkung der Beweglichkeit dieser Strukturelemente verursachen, wie sie bei vergleichbaren freien Monomerstrukturen in Lösung nicht beobachtet wird. Eine zusätzliche Herausforderung stellen nicht ideal gewachsene Dendrimere dar, die praktisch simultan gebildet werden. Sie besitzen strukturelle Variationen, die sich auch in den Analyseergebnissen [2a] widerspiegeln. Während der Synthese können Verzweigungsdefekte entstehen, wenn Reaktionen unvollständig verlaufen. Es kann zur Bildung verschiedener, analytisch verwechselbarer dendritischer Nebenprodukte oder verbrückter Dendrimere kommen. Zur Vermeidung einer hohen Polydispersität bei Dendrimeren höherer Generation sollte nach Durchlaufen einer Synthesesequenz der Anteil an ideal gewachsenen Dendrimeren isoliert [29, 32] werden. Eine vollständige Umsetzung erfordert in der Regel längere Reaktionszeiten als bei Monomeren und einen größeren Überschuss an Reaktanden.

Die wichtigste Analysenmethode in der Dendrimerchemie ist die Kernresonanzspektroskopie [58], insbesondere, wenn Heteroatomkerne (^{11}B , ^{15}N , ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{119}Sn usw.) im Molekül eingebaut sind. Eine eindeutige Differenzierung bezüglich der unterschiedlichen Dendrimergenerationen ist anhand von ^{13}C -NMR- und Heteroatom-NMR-Spektren [41, 59] möglich. Bei der Zuordnung von Signalen können sowohl die Kopplungen zwischen verschiedenartigen Atomkernen, speziell in ^{13}C -NMR-Spektren, als auch die Messung von zweidimensionalen COSY-Spektren hilfreich sein [60]. Somit lassen sich auch Verzweigungsdefekte identifizieren, zu deren Aufklärung es jedoch weiterer analytischer Methoden bedarf. Bei organometallischen Dendrimeren führt die Massenspektrometrie in der Regel nur mittels schonender Techniken zu auswertbaren

Spektren mit Molekül-Ionen-Peak [61]. Erfolgreiche Verfahren sind MALDI-TOF-MS (Matrix-Assisted Time-of Flight) oder FAB-MS (Fast Atom Bombardment) [62]. Das hohe Molekulargewicht dendritischer Makromoleküle kombiniert mit der Empfindlichkeit organometallischer Strukturelemente führt dazu, dass per EI-MS (Elektronenstoß-Ionisation) ausschließlich kleine Fragmente anstelle von Molekül-Ionen detektiert werden. Die sukzessive Anwendung von HPLC (High Performance Liquid Chromatography) Methoden und Massenspektrometrie erlaubt unter günstigen Bedingungen eine sehr genaue Bestimmung der Polydispersität von dendritischen Reaktionsgemischen. Das Molekulargewicht, die Molekulargewichtsverteilung und der hydrodynamische Durchmesser von Dendrimern lassen sich durch die Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmen, wenn die Dendrimere luftstabil sind [2a, 63]. Desweiteren ergeben Elementaranalyse und IR-Spektroskopie wichtige Informationen über die Reinheit und die funktionellen Gruppen des Dendrimers. Von besonderem Interesse sind die Ergebnisse [35, 59] der Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die hoch geordneten Dendrimere lassen sich im Vergleich zu amorphen oder teilkristallinen Makromolekülen kristallisieren und ermöglichen einen Einblick in die dreidimensionale Molekülstruktur. Verzweigungsdefekte sind dabei bis zu einem gewissen Grade tolerierbar und lassen sich in Dendrimern höherer Generation ähnlich wie Fehlordnungen bei Monomeren behandeln. Die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle entspricht der Abbildung einer Übereinanderlagerung aller im Einkristall vorhandenen Moleküle, von denen die meisten ideal gewachsen sind. Keine andere Methode außer der Einkristallstrukturanalyse erlaubt es, die Konformation der Strukturelemente in den Dendrimerzweigen derartig genau zu bestimmen. Die Erfolge auf dem Gebiet der Proteinkristallographie [64] verdeutlichen eindrucksvoll, bis zu welcher Größenordnung planmäßig gewachsene Makromoleküle kristallisiert werden können.

3. Grundlagen der Einkristallröntgenstrukturanalyse

3.1. Kristallisation und Einkristallpräparation

Aus gesättigten Lösungen isolierter chemischer Verbindungen wurden Kristalle gewonnen. Die Kristallisation erfolgte meist durch Abkühlung einer Lösung auf etwa $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Weitere Kristallisationsmethoden sind die Diffusion eines unpolaren Lösungsmittels in eine gesättigte Lösung, in einem polaren Lösungsmittel und die langsame Verdunstung von Lösungsmittel unter Schutzgas.



Abb. 6: Goniometerkopf des SMART Diffraktometers mit
CCD-Flächendetektor

Zur Auswahl eines Einkristalls werden die Kristalle auf einem gekrümmten Objektträger unter dem Mikroskop betrachtet. Dabei werden sie durch einen gekühlten Stickstoffstrom vor Luft und Feuchtigkeit geschützt. Ein selektierter Einkristall wird im gekühlten Stickstoffstrom mittels Siliconfett auf dem Glasfaden eines Messingstiftes fixiert und mit der transportablen Kühlvorrichtung zum Diffraktometer gebracht. Eine weitere Methode der Kristallpräparation besteht darin, den selektierten Einkristall in perfluorierten Polyether zu geben. Nach

dem Transport zum Diffraktometer wird der Einkristall durch kurzes Berühren mit einem Glasfaden aus dem Polyether gezogen. Eine Schutzschicht aus Polyether überzieht dabei den Einkristall und gestattet mehr Zeit zum Aufsetzen auf den Goniometerkopf (Abb. 6).

3.2. Datensammlung mit dem CAD-4 und dem SMART Diffraktometer

Die Datensammlungen erfolgten mit zwei unterschiedlich aufgebauten Einkristalldiffraktometern, ausgestattet mit Tieftemperaturanlage, unter Verwendung von MoK_{α} -Röntgenstrahlung und Graphitmonochromator. Die Einkristalle der Verbindungen **9a**, **11** und **14** wurden mit einem Enraf-Nonius CAD-4 Vierkreis-Diffraktometer mit Kappa-

Geometrie [65] gemessen. Der Detektor des CAD-4 besteht aus einem Proportionalzähler mit dem sukzessive die Profile einzelner Reflexe in horizontaler Ebene abgefahren werden (ω -2 θ Scan). Einkristalle der Verbindungen **12**, **13**, **15**, **16** und **17** wurden mit einem Siemens SMART Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor [66] gemessen. Der CCD-Flächendetektor ermöglicht es zeitsparend in einem weiten Bereich des reziproken Raumes alle vorhandenen Reflexe simultan abzuernten.

Messungen mit dem CAD-4 beginnen mit einer Suche nach Reflexen, die sich auf den reziproken Gitterpunkten des Einkristalls befinden. Anhand 25 ausgewählter Reflexe wird eine vorläufige Elementarzelle ermittelt. Wenn das Kristallsystem nicht bereits durch die Zellparameter erkennbar ist, wird die Lauegruppe, anhand 24 starker im reziproken Raum systematisch verteilter Reflexe überprüft. Dies dient der Unterscheidung zwischen triklinem, monoklinem und orthorhombischem Kristallsystem und ermöglicht gegebenenfalls eine Messzeitverkürzung. Die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle (Z) lässt sich bereits vor der Datensammlung mit folgender Formel bestimmen.

$$Z = \frac{\rho \cdot V_c \cdot N_A}{M_w} \quad (2)$$

N_A ist die Avogadrokonstante, V_c ist das Volumen der Elementarzelle, ρ die Dichte und M_w das Molekulargewicht der Verbindung. Die Datensammlung ergibt für jeden Reflex mit den Miller Indices hkl eine Intensität, sowie Werte für den linken und rechten Reflexuntergrund. Nach jeweils 200 Intensitätsmessungen wird die Kristallorientierung mit drei ausgewählten Reflexen überprüft und alle zwei Stunden werden die Intensitäten dreier unterschiedlich starker Reflexe geprüft. Falls es Abweichungen beispielsweise durch eine Kristallbewegung gibt, würde automatisch eine neue Orientierungsmatrix berechnet werden.

Mit dem SMART Diffraktometer werden die Reflexe im reziproken Raum bis hin zu sehr hohen 2θ -Winkeln vollständig abgeerntet. Der Goniometerkopf des SMART ist in einem feststehenden Winkel von 54.7° zur horizontalen Ebene angebracht. Mit drei ω -Scans von Hemisphären des reziproken Raums mit unterschiedlichen φ -Winkeln lassen sich nahezu alle Reflexe erfassen. Jeder ω -Scan erfolgt in Schritten von 0.3° und liefert einen Satz an Beugungsbildern einer Hemisphäre.

3.3. Datenreduktion und Absorptionskorrektur

Die gemessenen Intensitäten des Rohdatensatzes werden bei der Datenreduktion durch Untergrundkorrektur in Nettointensitäten (I) umgewandelt, aus denen Streuamplituden ($|F_o|$) berechnet werden, die keine Phaseninformation enthalten. Desweiteren werden Lorentz- und Polarisationskorrekturen (L, p) durchgeführt [66, 67].

$$|F_o| = \frac{K}{\sqrt{L \cdot p}} \sqrt{I} \quad (3)$$

K ist ein Skalierungsfaktor. Es werden für jeden Reflex vorläufige Gewichtungsfaktoren eingeführt $w_F = 1/\sigma_F^2$, wonach große Standardabweichungen zu einer kleineren Gewichtung führen. Bei einer Datensammlung mit dem CAD-4 Diffraktometer wird das Programm XCAD-4 [67] zur Datenreduktion verwendet und bei dem SMART Diffraktometer das Programm SAINT [66].

Da Röntgenstrahlung insbesondere bei Anwesenheit von Schweratomen im Einkristall Absorptionseffekten unterliegt, und weil Einkristalle niemals in alle Raumrichtungen gleichmäßig gewachsen sind, kommt es zu abgeschwächten Reflexintensitäten, die durch Absorptionskorrekturen berücksichtigt werden können. Die DIFABS [68a] Absorptionskorrektur wurde bei einigen CAD-4 Datensätzen angewandt. Dazu muss die Molekülstruktur vollständig mit isotropen Temperaturfaktoren gelöst sein. Dann wird durch den Vergleich der modellabgeleiteten Strukturfaktoren (F_c) mit den gemessenen Strukturfaktoren (F_o) die Information zur Absorptionskorrektur ermittelt. Möglicherweise vorhandene Ungenauigkeiten in der ermittelten Molekülstruktur werden bei DIFABS übernommen, und so kann es zu einer nicht ganz legitimen Anpassung der F_o - an die F_c -Werte kommen. Genauere Ergebnisse liefert die SADABS [68b] Absorptionskorrektur. Diese Methode basiert auf dem Vergleich der symmetrieäquivalenten F_o -Werte eines vollständigen Datensatzes miteinander, den Kristalldimensionen und dem element- und dichtespezifischen Absorptionskoeffizienten. Wegen der kurzen Messzeit beim SMART Diffraktometer werden immer vollständige Datensätze gemessen und die SADABS Methode standardmäßig angewendet. Besonders wirkungsvoll ist SADABS bei höhersymmetrischen Kristallsystemen und bei großen Absorptionskoeffizienten.

3.4. Strukturlösung und Verfeinerung

Zur Strukturlösung wird zunächst die Raumgruppe bestimmt. Systematische Auslöschungen der Streuamplituden ($|F_{hkl}|$) mit bestimmten hkl-Indices geben Hinweis auf translationshaltige Symmetrieelemente und das vorhandene Bravais-Gitter. Berücksichtigt man noch die einfachen Symmetrieelemente (Inversionszentrum, Spiegelebenen und Drehachsen) lässt sich die Raumgruppe des Einkristalls bestimmen. Die Kenntnis der richtigen Raumgruppe erlaubt es die Atome allein in der asymmetrischen Einheit zu verfeinern, anstelle aller Atome in der Elementarzelle. Aus der asymmetrischen Einheit lässt sich durch die Symmetrioperationen der Raumgruppe die Elementarzelle aufbauen.

Im Prinzip erfolgt die Strukturlösung [69] durch eine dreidimensionale Fouriersynthese. Als Fourierkoeffizienten treten die Strukturfaktoren (F_{hkl}) auf, und das Ergebnis ist die Elektronendichteverteilung $\rho(x,y,z)$ in der Elementarzelle, deren Inhalt sich translationssymmetrisch im ganzen Einkristall wiederholt.

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4)$$

Praktisch sind jedoch die Strukturfaktoren gar nicht messbar, sondern nur deren Streuamplituden ($|F_{hkl}|$). Die Phasenwinkel (α_{hkl}) sind auch nach der Datensammlung noch unbekannt.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\alpha_{hkl}) = |F_{hkl}| \cdot (\cos \alpha_{hkl} + i \sin \alpha_{hkl}) \quad (5)$$

Um das Phasenproblem zu lösen und einen Satz an Phasenwinkeln zu finden, wurden die Direkten Methoden und die Schweratommethode mit der Pattersonfunktion entwickelt, auf die später kurz eingegangen wird.

Die Reflexe eines Einkristalls können ausschließlich auf reziproken Gitterpunkten auftreten. Ein Strukturfaktor ist die resultierende Interferenzwelle bei der Überlagerung von den Teilwellen, die von den Atomen der Elementarzelle in die Richtung des Reflexes hkl gebeugt werden.

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j \cdot \exp(i\delta_j) \quad (6)$$

Der Beitrag jedes Atoms (j) besteht aus einer Teilwelle mit einer Amplitude, die proportional zum Atomformfaktor (f_j) ist und einer Phasenverschiebung $\delta_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ bezüglich des Ursprungs der Elementarzelle. Die Molekülgeometrie steckt somit verschlüsselt in den Phasenverschiebungen der Teilwellen. Der Atomformfaktor ist eine Funktion der Elektronenanzahl des Atoms, des Beugungswinkels (θ), der Wellenlänge (λ) und der thermischen Schwingung (B).

$$f_j = f_{j0} \cdot \exp\left(-B(\sin^2 \theta)/\lambda^2\right) \quad (7)$$

Folglich nimmt die Streuintensität mit steigendem Atomgewicht zu, und sie nimmt ab mit steigendem Beugungswinkel der Reflexe und steigender thermischer Schwingung der Atome. Eine bekannte Atomanordnung in der Elementarzelle erlaubt die Berechnung der Amplituden und Phasen für jede Reflexion, beziehungsweise der Strukturfaktoren.

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j \cdot \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \quad (8)$$

Umgekehrt lässt sich aus den Amplituden und Phasen auch die Elektronendichteverteilung ermitteln, durch die bereits oben erwähnte Fouriersynthese. Unter Anwendung des Friedelschen Gesetzes und durch Einsetzen der Differenz zwischen gemessenen und aus dem Strukturmodell abgeleiteten Amplituden $|F_o| - |F_c|$ ergibt sich die in der Praxis verwendete Differenz-Fouriersynthese. Hier erscheinen nur neu hinzukommende Peaks in der Elektronendichteverteilung.

$$\Delta\rho = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o| - |F_c|) \cdot \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}] \quad (9)$$

Da zu Beginn der Strukturlösung nur wenige, noch recht ungenaue Phasen durch die Direkten Methoden oder die Schweratommethode hergeleitet wurden, ist es wichtig das entstandene Strukturmodell zu verbessern. Das geschieht durch wiederholte Berechnung von Strukturfaktoren und Differenz-Fouriersynthesen. Dabei werden in dem aktuellen

Strukturmodell die chemisch sinnvollen Atomanordnungen zur Berechnung neuer Amplituden ($|F_c|$) und Phasen (α_c) herangezogen und danach die Differenz-Fouriersynthese wiederholt. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Strukturfaktoren wird dabei nach jedem Zyklus verbessert und durch den R-Wert dokumentiert.

$$R = \frac{\sum |\Delta F_{hkl}|}{\sum |F_o|} \quad (10)$$

Durch den Prozess der Verfeinerung werden alle bereits ins Strukturmodell eingefügten Atomparameter optimiert. Die Verfeinerung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren. Dabei wird der Unterschied zwischen gemessenen und modellierten Streuamplituden mittels Variation aller verfügbaren Atomparameter (p_n) minimiert.

$$\sum w_F \left[|kF_o| - |F_c(p_1, p_2, \dots, p_n)| \right]^2 \quad (11)$$

Die Variation der modellierten Atomparameter stellt auf diese Weise eine Annäherung an die unbekannten wirklichen Atomparameter dar. Die Gewichtungsfaktoren werden am Ende der Verfeinerung nach dem folgenden Term berechnet, was zu einer Verringerung der Absorptionseffekte besonders bei großen Strukturfaktoren führt.

$$w_F = 1 / (\sigma_F^2 + (a \cdot P)^2 + b \cdot P) \text{ und } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3 \quad (12)$$

Die Strukturen wurden mit den Programmen SHELXS-86 [70] und SHELXS-97 [71] angelöst, welche die Schweratommethode mit der Pattersonfunktion oder Direkte Methoden anwenden. Die Lösung der Molekülstrukturen und die Verfeinerung erfolgte mit SHELXL-93 [72] oder SHELXL-97 [73]. Alle Nichtwasserstoffatome werden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wenn sie nicht fehlgeordnet sind. Die Wasserstoffatome werden dem Strukturmodell in der Regel auf berechneten Positionen mit festgelegten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{iso} = 0.08 \text{ \AA}^2$) zugefügt.

Die Schweratommethode erlaubt es das Phasenproblem ohne Kenntnis der Phasenwinkel der Strukturfaktoren zu lösen [74]. Dazu muss sich ein Schweratom in der Molekülstruktur befinden, dessen Position in der Elementarzelle mit der Pattersonfunktion bestimmt wird (A. L. Patterson, 1935).

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cdot \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (13)$$

Als Fourierkoeffizienten dienen die phasenlosen Größen $|F_{hkl}|^2$, die nur noch verschlüsselte Information über die interatomaren Abstandsvektoren im Molekül enthalten. Die Maxima im Pattersonraum haben die Koordinaten u, v, w . Die großen Maxima der Schweratome ermöglichen die Ableitung der Koordinaten der Schweratome in der Elementarzelle (x, y, z) und damit die anschließende Berechnung von Phasen für die Strukturfaktoren.

Die Direkten Methoden ermöglichen ebenfalls das Phasenproblem zu lösen [75]. Dabei werden die Phasen mathematisch direkt aus den gemessenen Amplituden abgeleitet, ohne vorher ein Strukturmodell zu bestimmen. Die Wahl des Ursprungs der Elementarzelle hat Einfluss auf die Phasen der Strukturfaktoren. Eine Linearkombination der Phasen von Triplets oder Quartets von Strukturfaktoren mit bestimmter Beziehung zwischen deren hkl-Indices ist dagegen invariant gegenüber einer Veränderung des Ursprungs. Wenn Phasen für Starttriplets von großen Strukturfaktoren ermittelt wurden, lassen sich durch mathematische Beziehungen alle weiteren Phasen für die schwächeren Strukturfaktoren ableiten und prüfen, ob sie zu einer richtigen Strukturlösung führen. Als Grundlage dafür dient die von D. Sayre (1952) aufgestellte Gleichung.

$$F_{hkl} = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \cdot \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h', k-k', l-l'} \quad (14)$$

Durch Multiplikation mit $F_{\overline{hkl}}$ auf beiden Seiten der Gleichung erhält man mit $|F_{hkl}|^2$ eine reale, positive Größe [75a].

$$|F_{hkl}|^2 = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \cdot \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h', k-k', l-l'} \cdot F_{-h-k-l} \quad (15)$$

Dies erlaubt einen mit bestimmter Wahrscheinlichkeit richtigen Rückschluss auf die Vorzeichen (s_{hkl}) von großen Strukturfaktoren im Fall zentrosymmetrischer Raumgruppen.

$$S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h',k-k',l-l'} \cdot S_{-h-k-l} \approx +1 \quad (16)$$

Im Fall nichtzentrosymmetrischer Raumgruppen wurden analoge Beziehungen bestimmter Wahrscheinlichkeit zwischen den Phasen $\phi_{\mathbf{h}} = 2\pi \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{r} = 2\pi(hx + ky + lz)$ großer Strukturfaktoren gefunden.

$$\phi_{\mathbf{h}_2} + \phi_{(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2)} \approx \phi_{\mathbf{h}_1} \quad (17)$$

Die Formel von Karle und Hauptman stellt die wichtigste Beziehung für die Ableitung einer neuen Phase unter Verwendung bereits ermittelter Phasen von Triplets von Strukturfaktoren dar.

$$\tan(\phi_{\mathbf{h}_1}) = \frac{\sum_{\mathbf{h}_2} k_{\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2} \sin(\phi_{\mathbf{h}_2} + \phi_{\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2})}{\sum_{\mathbf{h}_2} k_{\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2} \cos(\phi_{\mathbf{h}_2} + \phi_{\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2})} \quad (18)$$

Es lassen sich alle Phasen eines Datensatzes bestimmen, sobald genügend Triplets von Strukturfaktoren bestimmt wurden und der Ursprung festgelegt wurde. Mit dem besten Satz an Phasen (kleinster CFOM-Wert) kann die Elektronendichteverteilung durch Fouriersynthese berechnet werden, was in den meisten Fällen bereits zu einer groben Strukturlösung führt.

3.5. Auswertung der Strukturparameter

Erst wenn ein vollständig gelöstes und verfeinertes Strukturmodell erhalten wurde, werden mit dem Programm PLATON [76] die chemisch interessanten geometrischen Aspekte der Molekülstruktur analysiert. Zur Darstellung der Packungsverhältnisse im Einkristall wurde das Programm PLUTON verwendet, das bei neueren Versionen von PLATON in das Programmpaket integriert ist. Mit dem Programm ZORTEP [77] lassen sich die Atome als ORTEP-Darstellung in Form von thermischen Schwingungsellipsoiden präsentieren. Das Programm SCHAKAL [78] dient einer qualitativ hochwertigen Darstellung der Molekülstrukturen. Die Strukturen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm DIAMOND [79] erstellt, das der komfortablen Erzeugung symmetrieäquivalenter Atompositionen dient und die Hervorhebung charakteristischer Strukturmerkmale ermöglicht.

4. Zinnhaltige Dendrimere und Organobismutverbindungen

4.1. Synthese von Organozinnndendrimern durch mehrfache Hydrostannierung

4.1.1. Divergender Syntheseweg zu Organozinnndendrimern

Als Grundlage für die Synthese neuartiger Organozinnndendrimere dienten Arbeiten von *A. W. van der Made* [31] und *D. Seyferth* [35] über Dendrimere mit Carbosilangerüst und von *P. Mazerolles* [29] über alkylverbrückte Organogermaniumdendrimere. Diese organometallischen Dendrimere besitzen ein dendritisches Grundgerüst mit charakteristischen Merkmalen. Auf den Verzweigungsstellen des Dendrimers und im Kern befinden sich Silicium- [31, 35] beziehungsweise Germaniumatome [29] und diese werden durch unterschiedlich lange Alkylketten verbunden. Der Aufbau der neu synthetisierten Organozinnndendrimere ist vergleichbar. Die schweren Zinnatome bilden die Verzweigungsstellen des Dendrimers und werden durch Alkylketten mit einem Siliciumkern verbunden. Die Alkylketten sollen möglichst kurz sein, damit die neuen Organozinnndendrimere die Eigenschaften potentieller Röntgenkontrastmittel besitzen. Das bedeutet, die Dendrimere sollen einen hohen Metallgehalt aufweisen in Kombination mit einem geringen radialsymmetrischen Volumen.

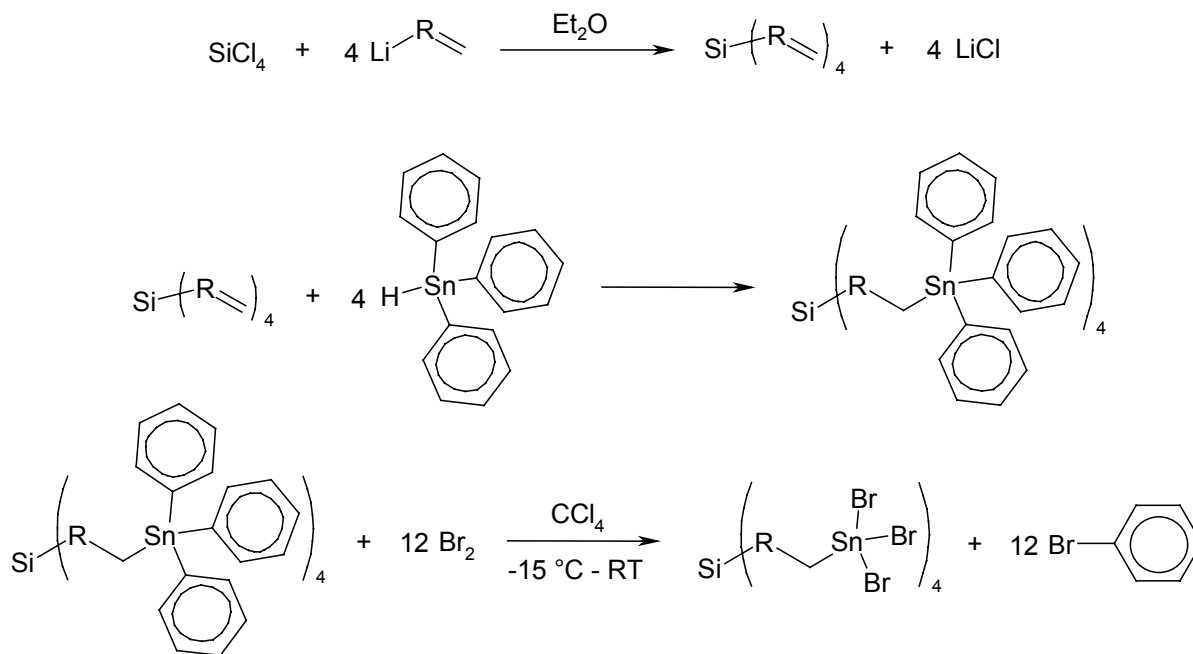
Als Brückenliganden zwischen den Zinnatomen auf den dendritischen Verzweigungsstellen sollen Ethyl- und 1-Methylethylgruppen dienen. Ein sterischer Schutz zur Stabilisierung des Dendrimerkerns durch eine Methylgruppe an den α -C-Atomen der Brückeneinheiten ist beabsichtigt.

Die Synthese der Dendrimere erfolgt nach der divergenten Methode. Dadurch wächst das Dendrimer an seiner für Reaktanden vergleichsweise gut zugänglichen Oberfläche. Hingegen müssten bei einer Synthese nach konvergenter Methode fertiggestellte, kegelförmige Dendrons mit dem Dendrimerkern verbunden werden, was aus sterischen Gründen schwierig ist und in der Literatur seltener beschrieben wird [29, 33].

Unter Verwendung eines Siliciumkerns mit kurzen Alkylbrücken können im Gegensatz zu einem Dendrimerkern, bestehend aus Zinn [80] oder dreiwertigem Bismut (Kap. 4.1.3.), erfolgreich Dendrimere der ersten Generation synthetisiert werden [59].

Der Anbau von Alkenylgruppen an den Dendrimerkern, die als dendritische Brückenliganden vorgesehen sind, geschieht nach literaturbekannten Methoden [81] durch Metathesereaktion von SiCl_4 mit lithiumorganischen Reagenzien. Die Verzweigungsstellen

(Zinnatome) der nächsten Dendrimergeneration werden durch mehrfache Hydrostannierung [53, 54] mit Triphenylzinnhydrid addiert.



Schema 1: Reaktionszyklus zur divergenten Synthese der Organozinnndendrimere (R = CH, CMe)

Die Hydrostannierung wird in Gegenwart eines Platinkatalysators (H_2PtCl_6 in $i\text{PrOH}$) oder unter Zusatz des empfindlichen Radikalbildners V-70 (Wako Chemicals GmbH), $\text{N}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO})_2$, durchgeführt (Abb. 7). Der bekannte Initiator AIBN (Azobisisobutyronitril) führt zu geringen Produktausbeuten, da AIBN erst bei erhöhter Temperatur radikalisch zerfällt und dann bevorzugte Reaktionen unter Bildung von Nebenprodukten wie Hexaphenyldistannan ablaufen. Der Initiator V-70 liefert die besten Ausbeuten und zersetzt sich bereits bei Temperaturen von 5 bis 10°C .

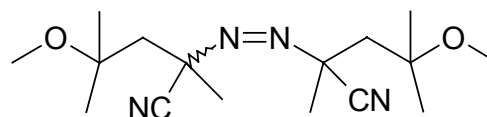


Abb. 7: Struktur des Initiators V-70 (Wako Chemicals GmbH)

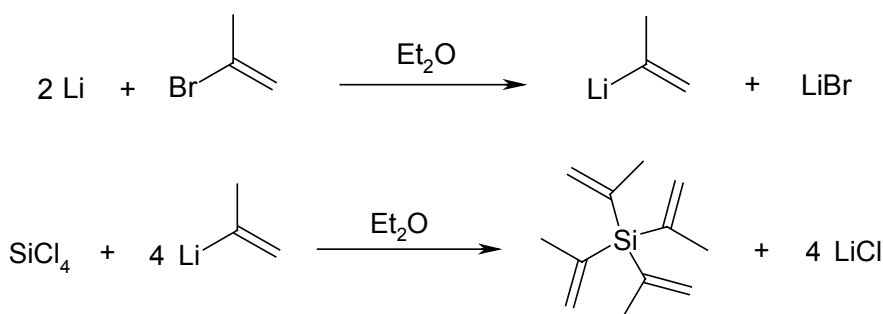
Eine mehrfache Hydrostannierung mit Ph_3SnH führt unter Verwendung des dendritischen Grundbausteins Tetravinylstannan [81h] (G0) nicht zu dem gewünschten ethylverbrückten reinen Organozinnndendrimer (G1), sondern zur Bildung von Hexaphenyldistannan ($\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$) oder 1,2-Bis(triphenylstannyl)ethan (**14**) [80a]. Dies ist ein Hinweis auf die sterische Belastung in einem vierarmigen Dendrimerrückgrat. Die Empfindlichkeit der zentralen Sn-C-Bindungen (2.16 \AA [82], molare Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ = -19 \text{ kJ/mol}$ [55a]) ist höher als die von Si-C-Bindungen in Carbosilandendrimeren (1.85 \AA [82], $\Delta H_f^\circ = -245 \text{ kJ/mol}$ [55a]). Der sterische Effekt des

größeren kovalenten Atomradius von Zinn (1.40 Å) [82] im Vergleich zu Silicium (1.18 Å) kann nicht den Effekt schwächerer Sn–C-Bindungen im Dendrimerkern kompensieren. Von der zweikernigen, zinnhaltigen Verbindung **14**, die anstelle des Organozinndendrimers gebildet wird, konnte eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt werden (siehe Kapitel 4.3.).

Die Funktionalisierung der Dendrimeroberfläche durch vollständige Bromierung [59, 80] basiert auf einer selektiven Substitution der endständigen Phenylgruppen, ohne Angriff auf die Alkylzinnbindungen des Dendrimerückgrates. Die Phenylgruppen besitzen daher eine wichtige Bedeutung für die Wiederholbarkeit der oben gezeigten, dendritischen Reaktionssequenz zur Synthese von Dendrimeren höherer Generationen.

4.1.2. Synthese der Verzweigungseinheiten und der dendritischen Liganden

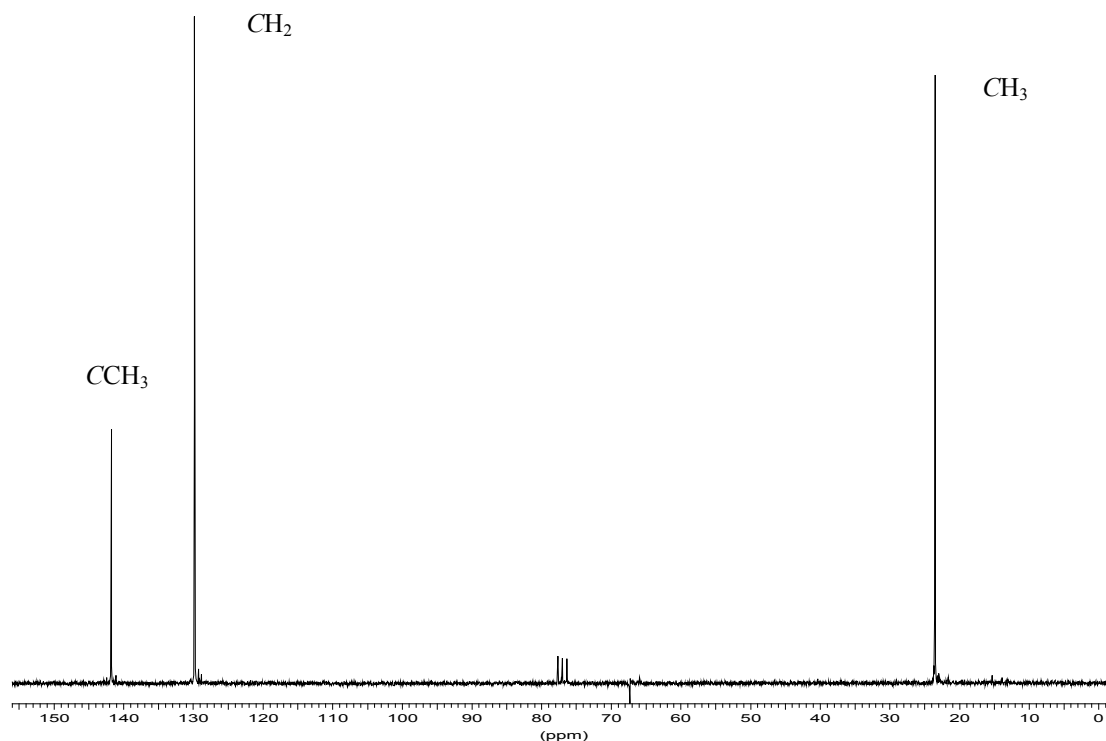
Die dendritisch verzweigenden Ausgangsverbindungen, $M-(R=C)_n$ (G0), werden durch Metathesereaktion von Alkenylliganden mit den entsprechenden Halogenverbindungen dargestellt. Zur Synthese von Tetra(methylvinyl)silan [81g] (**3**) werden vier Äquivalente (Methylvinyl)lithium [83] (**2**) mit einem Äquivalent $SiCl_4$ umgesetzt.



Schema 2: Darstellung der dendritischen Ausgangsverbindung Tetra(methylvinyl)silan [81g] (**3**)

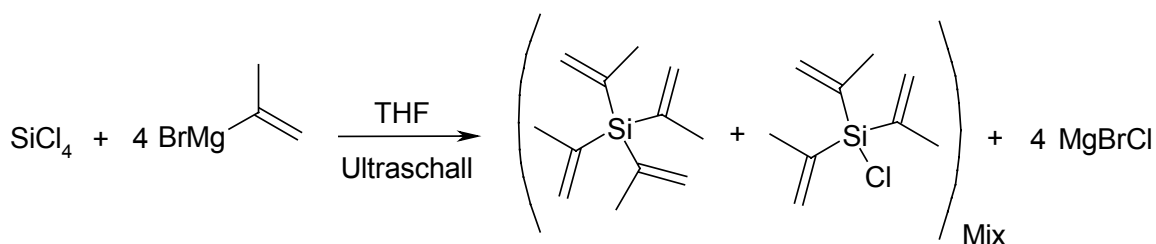
Die zentrale dendritische Verzweigungseinheit **3** [81g] kann im Gegensatz zu Tetravinylsilan nur mit **2** [83] nicht aber mit einer Grignard-Lösung von (Methylvinyl)magnesiumbromid in THF in reiner Form synthetisiert werden, was durch die Auswertung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verdeutlicht wird.

Die angegebene Zusammensetzung von **3** [81g] wird durch die elementaranalytischen Daten, die ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sowie die Massenspektren belegt. Die Alkenylverbindung wird in einer Ausbeute von 82 % (**3**) erhalten. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von der Verbindung **3** [81g] zeigt drei Signale für die drei unterschiedlichen C-Atome: 141.76 ppm (CCH_3), 129.79 ppm (CH_2) und 23.52 ppm (CH_3) (Abb. 8).

Abb. 8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Tetra(methylvinyl)silan [81g] (**3**)

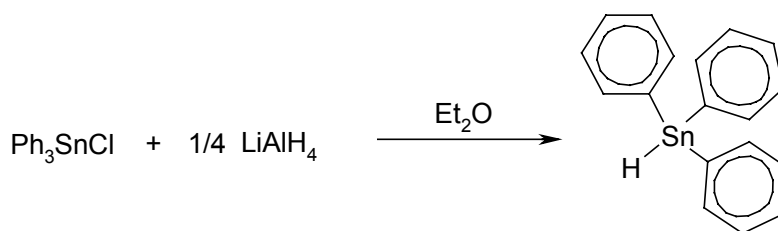
Die Verwendung von Diethylether oder THF als Lösungsmittel für die Metathesereaktion führt zu höheren Ausbeuten im Vergleich zum Einsatz von den unpolaren Lösungsmitteln Pentan bzw. Hexan.

Wird hingegen das entsprechende Grignardreagenz ($\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$) zur Synthese von **3** [81g] verwendet, sind in dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für jedes C-Atom der Methylvinylgruppe (2-Propenylgruppe) zwei Signale erkennbar, ein Zeichen für eine unvollständige Umsetzung. Mit (Methylvinyl)magnesiumbromid ist die Umsetzung zu **3** [81g] selbst unter Einsatz eines größeren Überschusses an Grignard-Reagenz, mehrstündigem Erhitzen und wiederholter Behandlung mit Ultraschall nicht vollständig.

Schema 3: Unvollständige Umsetzung von SiCl_4 mit (Methylvinyl)magnesiumbromid in THF

Die Darstellung von Triphenylzinhydrid [53, 54] (**4**) erfolgt durch Hydrierung von Ph_3SnCl mit einem 1.5-fachen Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid. Dazu wird eine

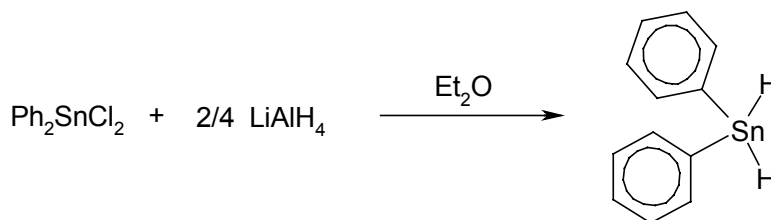
Suspension von LiAlH_4 in Diethylether vorgelegt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das feste Ph_3SnCl wird langsam und portionsweise über eine Glasbrücke dazugegeben, wobei weiter gekühlt und gerührt werden muss. Nach weiteren 16 Stunden Rühren bei RT unter Lichtausschluss ist die Reaktion vollständig. Die Hydrolyse des Reaktionsgemisches erfolgt mit einem Überschuss an Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$. Bei der Destillation der gesammelten organischen Phasen muss sehr langsam über den Zeitraum eines Tages bis auf $145\text{--}155\text{ }^\circ\text{C}$ (0.5 mbar) erhitzt werden, da das farblose Produkt sonst durch ein leicht hellgelbes Nebenprodukt mit einem niedrigeren Siedepunkt verunreinigt wird.



Schema 4: Synthese der dendritischen Baugruppe Triphenylzinnhydrid [53, 54] (**4**)

Bei der Synthese von Diphenylzinndihydrid (**5**) wird nicht analog wie bei **4** vorgegangen [53d], sondern zum Erreichen höherer Ausbeuten wird eine stöchiometrisch berechnete Menge an H_2O bei der Aufarbeitung eingesetzt [18i].

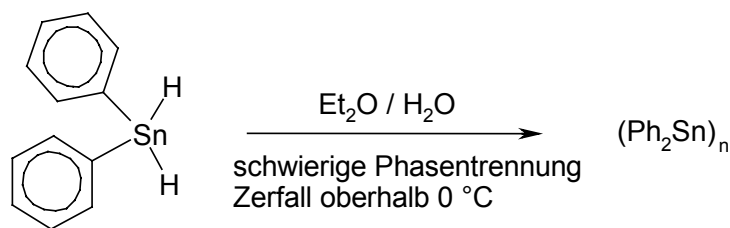
Die Hydrierung von Ph_2SnCl_2 erfolgt mit einem zweifachen Überschuss an LiAlH_4 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$. Die Reaktion vollzieht sich innerhalb von etwa 1.5 Stunden in Diethylether als Lösungsmittel. Nach beendeter Reaktion wird dem Reaktionsgemisch Dioxan zugesetzt (zur Erhöhung der Löslichkeit von Wasser) und anschließend bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine stöchiometrische Menge an H_2O zur Hydrolyse von überschüssigem LiAlH_4 zugetropft.



Schema 5: Darstellung von Diphenylzinndihydrid (**5**) durch Hydrierung von Ph_2SnCl_2 mit LiAlH_4

Nach Trocknung über MgSO_4 und Filtration (D3-Fritte) des Reaktionsgemisches wird der Diethylether des Filtrates bei RT abdestilliert und zurück bleibt das farblose, viskose **5** in hoher Ausbeute (90 %).

Die Aufarbeitung von **5** durch Hydrolyse mit einem Überschuss an Wasser führt größtenteils zur Ausbildung von Sn–Sn-Bindungen und Abspaltung von H_2 durch dehydrierende Kupplung der Diphenylzinnguppen [53d].



Schema 6: Zerfall von **5** nach Zugabe von einem Überschuss an Wasser oberhalb von 0 °C

Die entstehende gelbe Sn(II)-Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Sn})_n$ bildet sich rasch oberhalb von 0 °C bei der Trennung von etherischer und wässriger Phase im Scheidetrichter. Der Zerfall von **5** sollte besonders aus dem Grunde vermieden werden, da die Verbindung thermisch instabil ist und nicht per Destillation nachträglich gereinigt werden kann. Gekühlt auf –28 °C kann die Dihydridverbindung jedoch über mehrere Wochen gelagert werden.

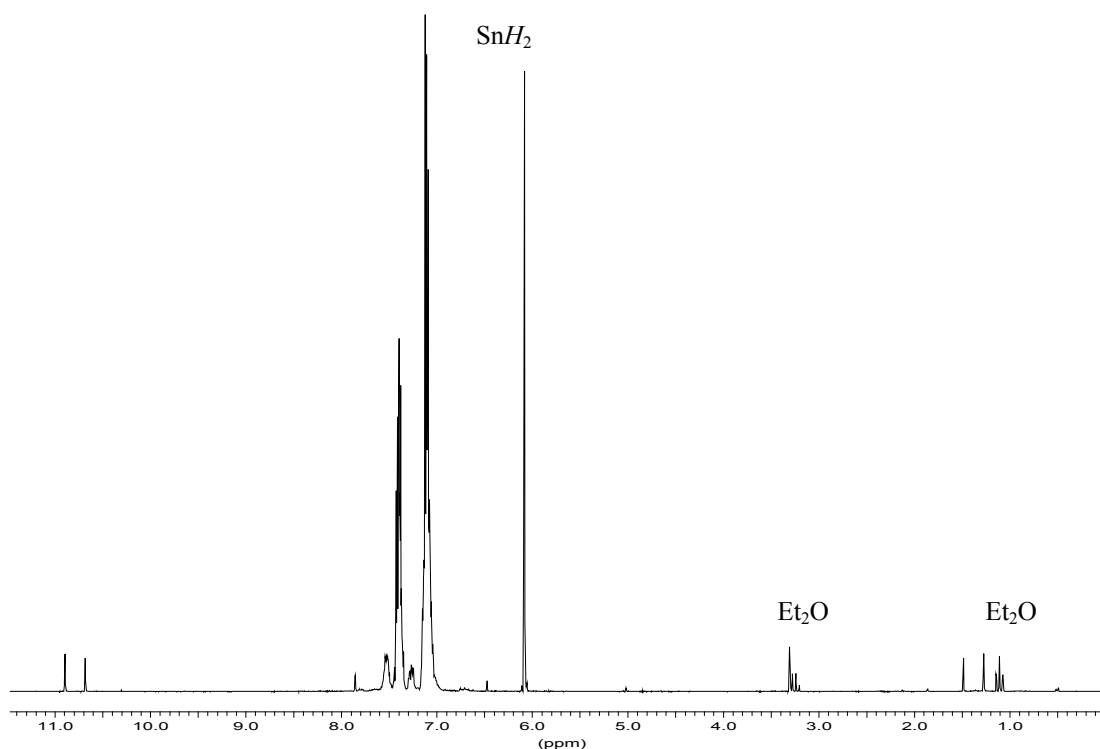
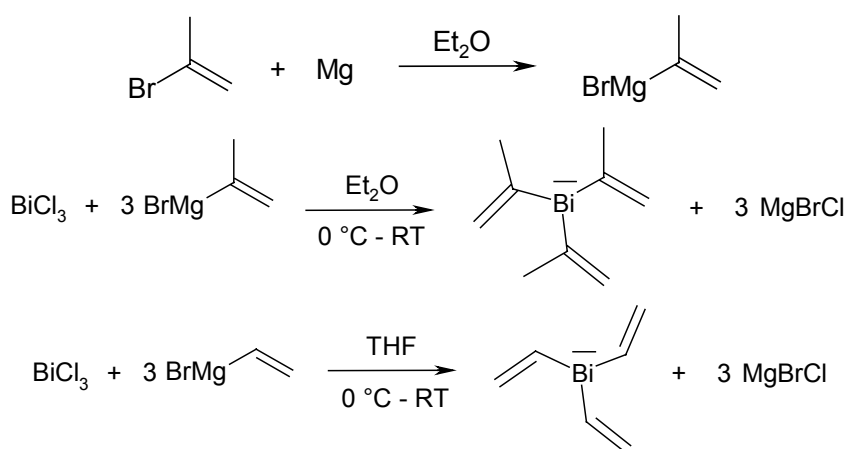


Abb. 9: 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum von Diphenylzinndihydrid (**5**) in $[\text{D}_6]$ -Benzol.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** zeigt den Zinndihydridpeak bei einer chemischen Verschiebung von 6.08 ppm (s, 2 H, SnH_2), während der Hydridpeak von **4** [53, 54] tieffeldverschoben bei 7.37 ppm (s, 1 H, SnH) auftritt (Abb. 9).

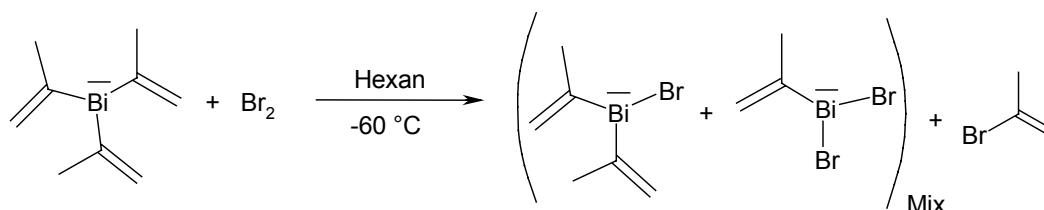
Die dendritischen Organobismutgrundbausteine (G0) werden durch Umsetzung von drei Äquivalenten Grignard- oder lithiumorganischer Alkenylverbindungen mit Bismut(III)halogenid hergestellt [81a]. Die halogenfunktionalisierten Verbindungen Bromodi(organyl)- und Dibromo(organyl)bismutane werden am besten durch Umsetzung von Tri(organyl)bismutanen mit einer stöchiometrischen Menge Br_2 [19e, 80a] synthetisiert. In der Literatur werden weitere Synthesemethoden erwähnt, wobei die Teilalkylierung von BiCl_3 und die Austauschreaktion der Tri(organyl)bismutane mit BiCl_3 die bedeutendsten darstellen [19a].

Tri(methylvinyl)bismutan (**8**) [81b] und Trivinylbismutan (**10**) [81c] sind oxidations-, hydrolyse- und lichtempfindlich. Die elementaranalytischen Befunde, die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Ergebnisse stimmen mit den angegebenen Molekülzusammensetzungen überein. Die Tri(alkenyl)bismutane **8** [81b] und **10** [81c] werden durch Metathesereaktion des jeweiligen Alkenylmagnesiumbromides mit BiCl_3 in Ausbeuten von 41 % (14.0 g) (**8**) und 61 % (55.7 g) (**10**) erhalten.



Schema 7: Synthese von Tri(methylvinyl)bismutan (**8**) [81b] und Trivinylbismutan (**10**) [81c]

Die Bromierung von **8** [81b] bei -60°C in dem Lösungsmittelgemisch Hexan / CCl_4 führt zur Bildung eines Gemisches aus Di(methylvinyl)bismutbromid (**9a**) [84] und Methylvinylbismutdibromid (**9b**).



Schema 8: Bromierung von **8** [81b] zur Herstellung von Di(methylvinyl)bismutbromid (**9a**) [84] und Methylvinylbismutdibromid (**9b**)

Die Organobismutbromide sind in dem verwendeten unpolaren Lösungsmittelgemisch nur in geringem Maße löslich und fallen während der Reaktion als hellgelbe Feststoffe aus. Das Verhältnis von Diorganobismutbromid zu Organobismutdibromid ist in einem geringen Maße abhängig von der zugegebenen Menge Br_2 und den Reaktionsbedingungen. Es verschiebt sich nur leicht zugunsten von **9a** bei Verwendung von Brom im Unterschuß und langsamer Bromzugabe in Verbindung mit einer guten Durchmischung des Reaktionsgemisches. Kleine Mengen an reinem **9a** können aufgrund seiner im Vergleich zu **9b** höheren Löslichkeit in Hexan abgetrennt und auch aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden. Die Verbindung löst sich gut in DMSO und THF aber nur gering in CHCl_3 .

Eine Zuordnung der Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu den entsprechenden Atomkernen wurde durch zweidimensionale $^1\text{H}, ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -korrelierte Experimente möglich (Abb. 10). Die Kopplungen zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen der CH_3 - und CH_2 -Gruppen von **9a** (hohe Intensität) und **9b** (schwache Intensität) sind gut erkennbar. Hierbei muss zwischen den Protonen der CH_2 -Gruppe in *trans*- und *cis*-Stellung zur Methylgruppe unterschieden werden. Weiterhin ist das Signal des Lösungsmittels DMSO erkennbar. In der Literatur gibt es bislang keine NMR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse zur Charakterisierung der Verbindungen **9a** und **9b** [19a].

Von dem Dialkenylbismutbromid **9a** konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden, die in Kapitel 4.4. ausführlich in Zusammenhang mit vergleichbaren Molekülstrukturen diskutiert wird.

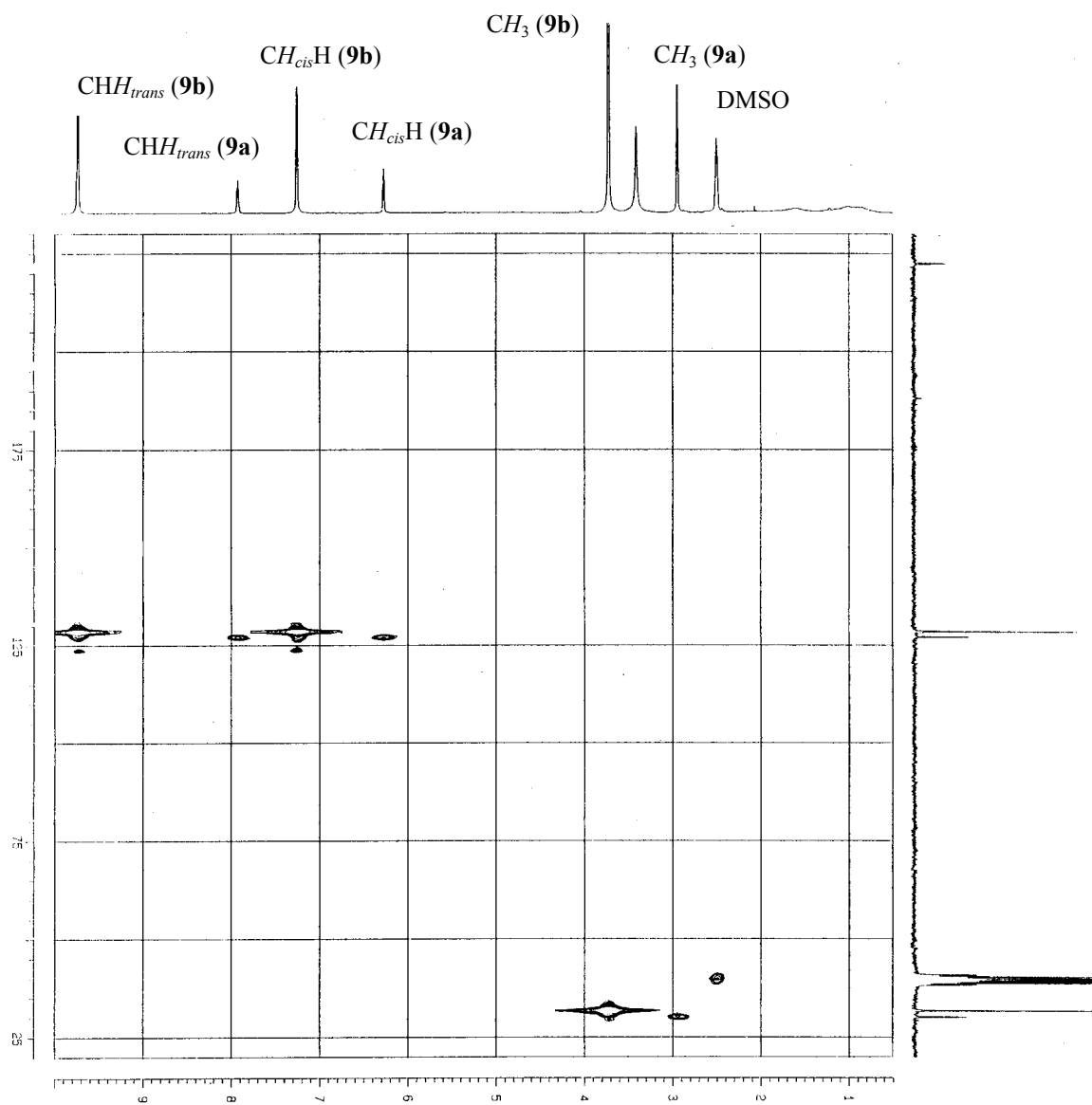
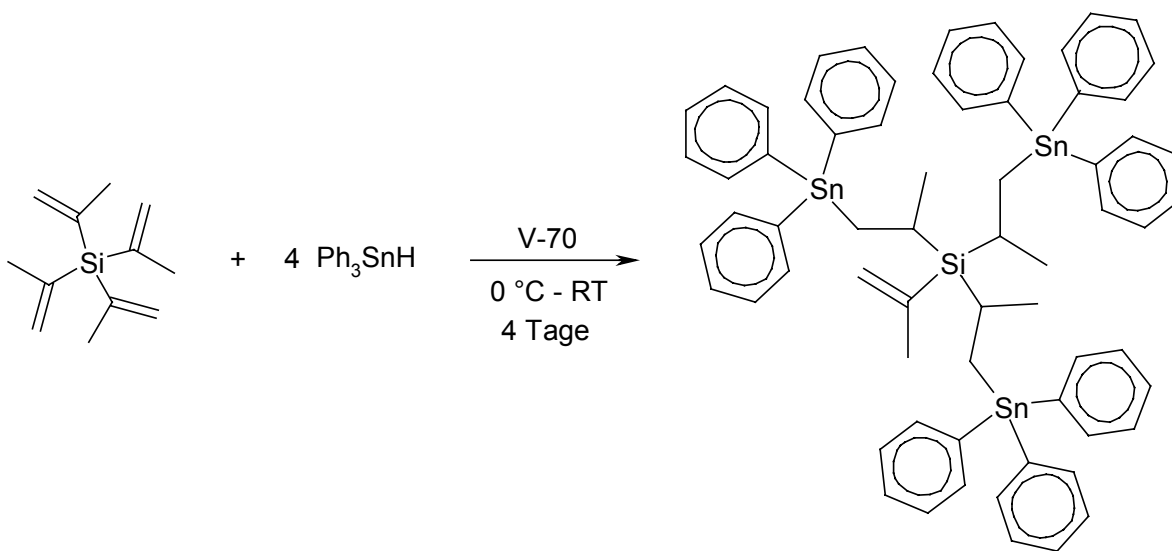


Abb. 10: 400 bzw. 100.64 MHz Spektrum der ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -COSY Messung der beiden vorliegenden Verbindungen **9a** [84] und **9b** in $[\text{D}_6]$ -DMSO

4.1.3. Synthese dendritischer Organozinnverbindungen durch Hydrostannierung mit Triphenylzinnhydrid

Ausgehend von Tetra(methylvinyl)silan wird die dendritische, mehrkernige Organozinnverbindung (Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (**7**) durch dreifache Hydrostannierung mit Ph_3SnH dargestellt. Bei dem Reaktionsmechanismus handelt es sich um eine Radikalkettenreaktion. Als Radikalbildner wird eine kleine Menge $\text{N}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO})_2$ (V-70) eingesetzt. Dabei werden Triphenylzinnradikale gebildet und an drei der Doppelbindungen des Tetra(methylvinyl)silans (**3**) addiert. Die Additionsreaktion unter Bildung von **7** läuft innerhalb von vier Tagen in einer Ausbeute von 66 % ab. Das anfänglich flüssige Reaktionsgemisch wird nach zwei Tagen unter Rühren bei RT sichtbar viskoser, im IR-Spektrum sind jedoch zu diesem Zeitpunkt noch die charakteristischen Signale der Doppelbindung und des Zinnhydrids ($\nu_{\text{SnH}} = 1830 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Deshalb wird ein zweites Mal V-70 zugegeben und nach vier Tagen und Waschen mit Pentan erhält man die weiße Verbindung **7**. Der Schmelzpunkt von **7** liegt bei 98°C . Die Verbindung **7** ist löslich in Toluol und unlöslich in Pentan und Hexan.



Schema 9: Dreifache Hydrostannierung von **3** [81 g] führt zur Synthese von (Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (**7**)

Die Reaktion führt nicht zur Bildung des vierfach verzweigten Dendrimers. Eine Methylvinylgruppe am Siliciumkern reagiert aus sterischen Gründen nicht mit Ph_3SnH .

Von einer vergleichbaren sterischen Abschirmung durch drei Triphenylstannylgruppen wird auch im Fall der Verbindung Tris[(triphenylstannyl)methyl]methan berichtet [85]. In der gelösten Einkristallstruktur wird erkennbar: Insgesamt vier der Phenylgruppen umschliessen

das H-Atom am Kern, so dass es in einer Molekültasche liegt. Das elektronisch aktivierte kerngebundene H-Atom wird durch die Phenylgruppen derart effektiv abgeschirmt, dass erwartete Reduktionseigenschaften nicht festgestellt werden. Als Reduktionsmittel könnte die Verbindung wirken, falls das kerngebundene H-Atom von Tris[(triphenylstannyl)methyl]methan [85] in Form eines Hydridions abspaltbar wäre. Elektronisch wäre das gut möglich, denn das entstehende Carbokation hätte eine durch Hyperkonjugation erhöhte Stabilität. Folglich ist der Kern sterisch nicht erreichbar, wenn drei Triphenylstannylgruppen jeweils über eine kurze Methylbrücke mit ihm verbunden sind.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** zeigt die Signale (5.74-5.71 ppm $\text{CHH}_{\text{trans}}$, 5.30-5.28 ppm $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}$ und 1.78 ppm CCH_3) der vierten Methylvinylgruppe, die nicht mit Ph_3SnH reagiert (Abb. 11).

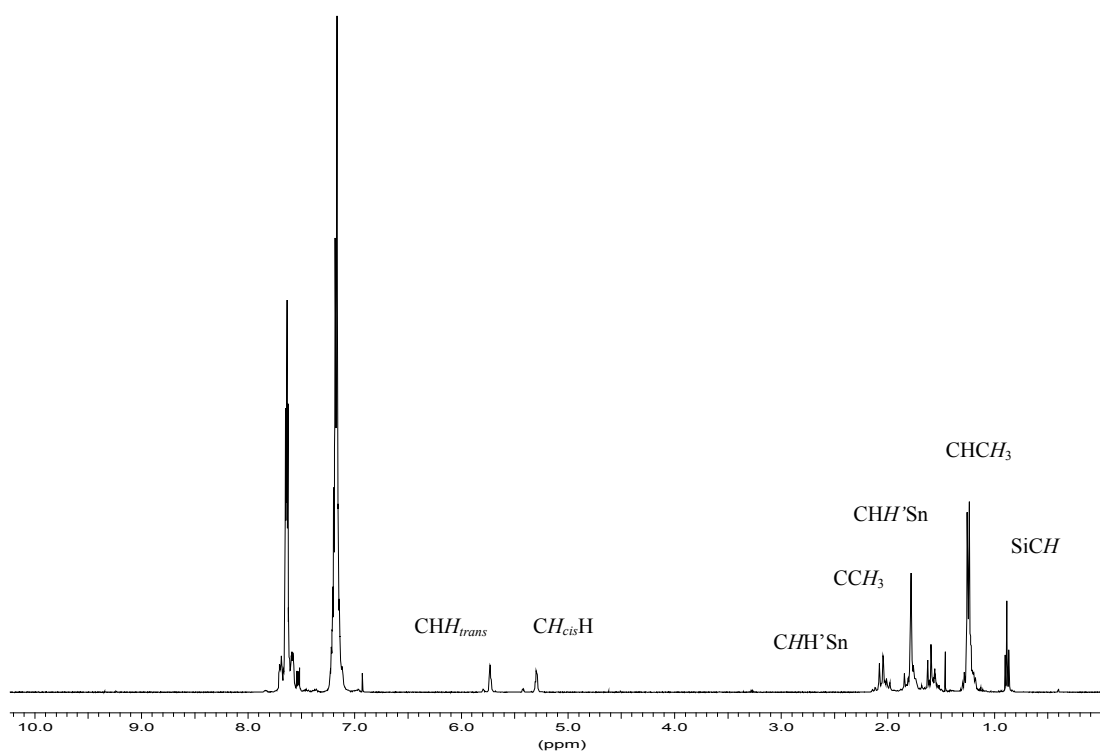


Abb. 11: 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum von (Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (**7**) in $[\text{D}_6]$ -Benzol

Die Molekülstruktur von **7** besitzt verzweigte Methylethylbrücken, die zwar um eine C-Einheit länger sind als die Methylbrücken in Tris[(triphenylstannyl)methyl]methan [85], auf der anderen Seite jedoch nicht die gewünschte vierfache Hydrostannierung ermöglichen. Eine vierfache Hydrostannierung gelingt allerdings beim Tetravinylsilan und führt zu vier Ethylbrücken, wie die Einkristallstruktur von Tetrakis[2-(triphenylstannyl)ethyl]silan (**11**) beweist, die im Kapitel 4.2. diskutiert wird. Entscheidend für den Verzweigungsgrad eines

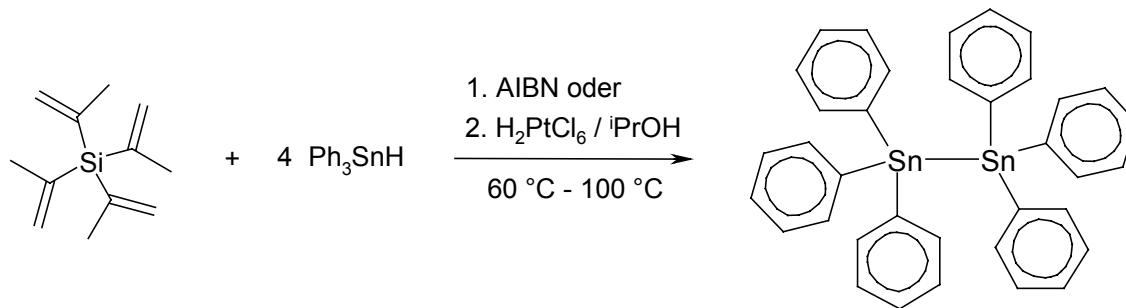
Organozinnendrimers der ersten Generation ist die Größe der Oberflächenliganden im Vergleich zur Länge der Brückenliganden.

Zusätzlich ist die Reaktivität der vorhandenen Alkenylgruppen entscheidend für den Verzweigungsgrad des Dendrimers. Die Methylvinylgruppen von **3** [81g] besitzen offensichtlich eine geringere Reaktivität bezüglich der Hydrostannierung als die Vinylgruppen.

Es werden bei der Synthese der ersten Dendrimergeneration ausgehend von Tetravinylsilan (G0) bei erhöhten Temperaturen auch zweikernige Organozinnverbindungen erhalten, die eine zentrale Alkylbrücke enthalten (1,2-Bis(triphenylstannyl)ethan, $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{SnPh}_3$, (**14**)). Es ist denkbar, dass nach der Hydrostannierung an einer Vinylgruppe bei erhöhten Temperaturen eine β -Hydrideliminierung erfolgt. Dadurch entsteht möglicherweise Triphenylvinylstannan, $\text{Ph}_3\text{SnCH}=\text{CH}_2$, und durch eine weitere Hydrostannierung könnte **14** entstanden sein. Möglicherweise wird **14** auch durch den folgenden radikalischen Reaktionsmechanismus gebildet: Erst kommt es zu der Übertragung einer Alkenylgruppe auf ein Triphenylzinnradikal und anschließend erfolgt eine einfache Hydrostannierung des entstandenen Zwischenprodukts ($\text{Ph}_3\text{SnR}=\text{CH}_2$).

Bei Verwendung von Tetra(methylvinyl)silan (**3**) [81g] als Dendrimergrundbaustein wurde die mit **14** vergleichbare, chirale Verbindung 1,2-Bis(triphenylstannyl)propan nicht gefunden.

Die meisten Versuche, die Hydrostannierung der verbliebenen vierten Methylvinylgruppe von **7** durch eine Temperaturerhöhung zu erzwingen, führten zur Bildung von Hexaphenyldistannan.



Schema 10: Bei Reaktionen mit AIBN oder Speier-Katalysator ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 / i\text{PrOH}$) [55] unter erhöhten Temperaturen (60 bis $100\text{ }^\circ\text{C}$) bildet sich Hexaphenyldistannan

Wenn die Hydrostannierung von Tetra(methylvinyl)silan mit Ph_3SnH in Gegenwart von Toluol als Lösungsmittel durchgeführt wird, lässt sich unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen (zweimalige Zugabe von V-70, Reaktionszeit von 4 Tagen) kein dendritisches Reaktionsprodukt nachweisen.

Für eine eindeutigere Zuweisung der Signale in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindung **7** zu den entsprechenden Atomkernen wurden zweidimensionale ^1H , ^1H - und ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -COSY Messungen durchgeführt (Abb. 12a und 12b).

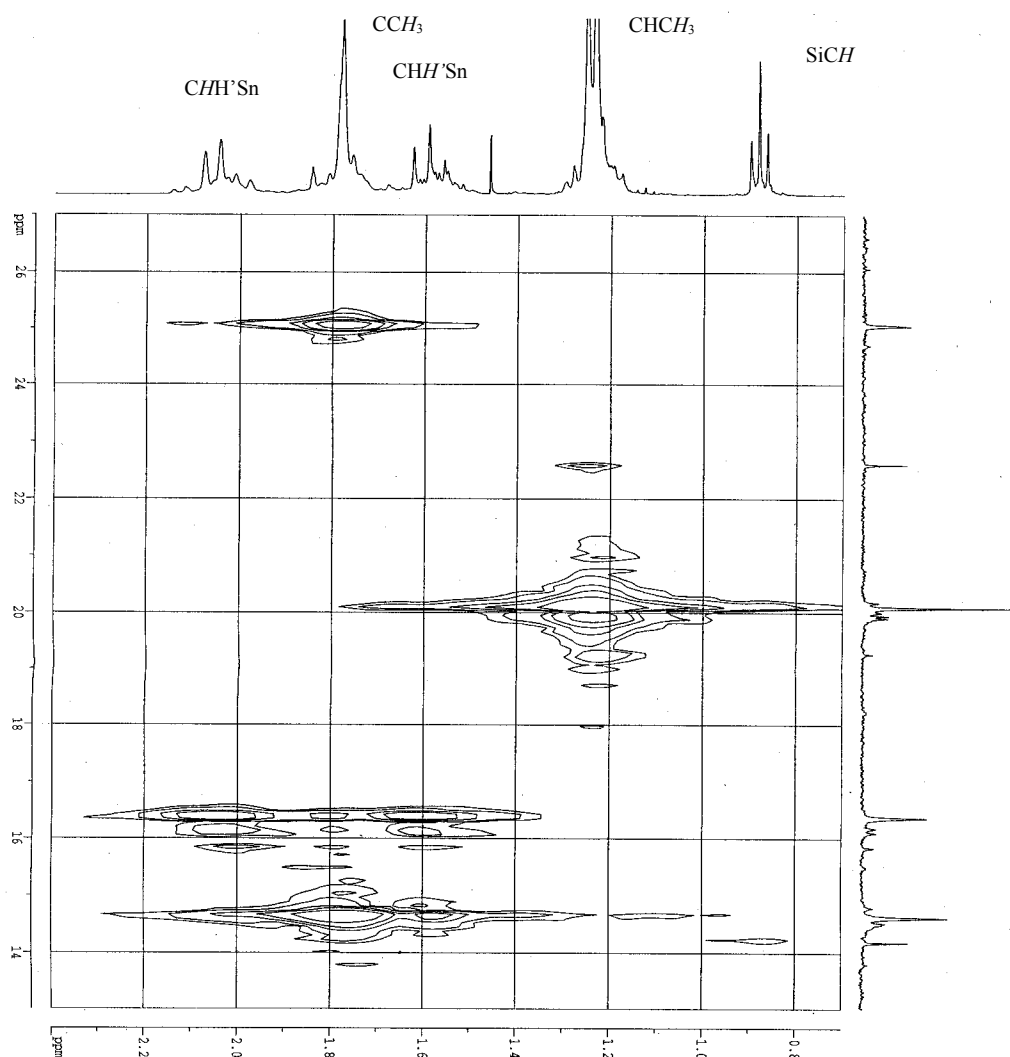


Abb. 12a: Hochfeldbereich des zweidimensionalen Spektrums einer ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -COSY Messung von (Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (**7**) in $[\text{D}_6]$ -Benzol

Die per Elektronenstoß-Ionisation erzeugten Massenspektren weisen keine Signale von Molekülionen auf, da das organometallische Dendrimermolekül **7** bereits vor der Detektion im Massenspektrometer zerfällt.

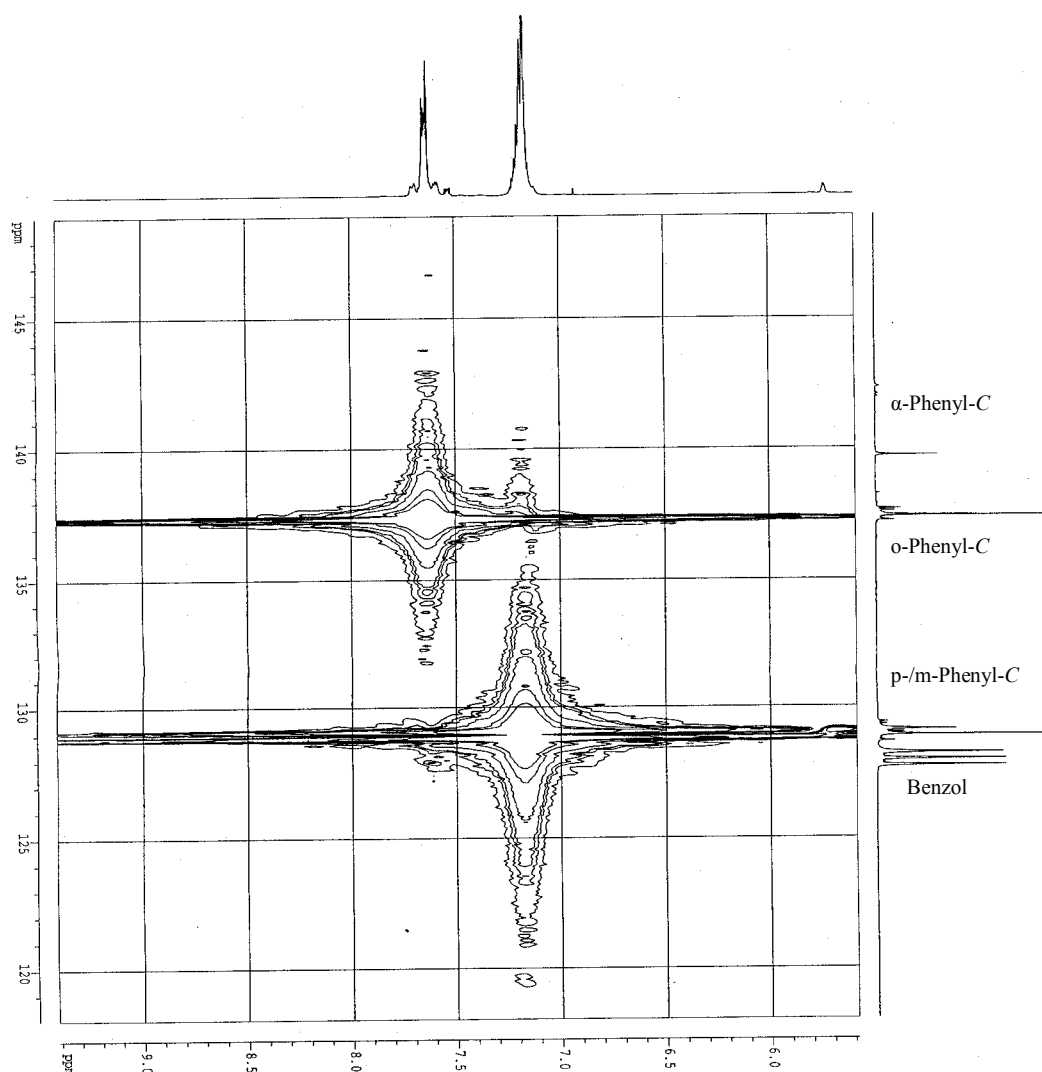
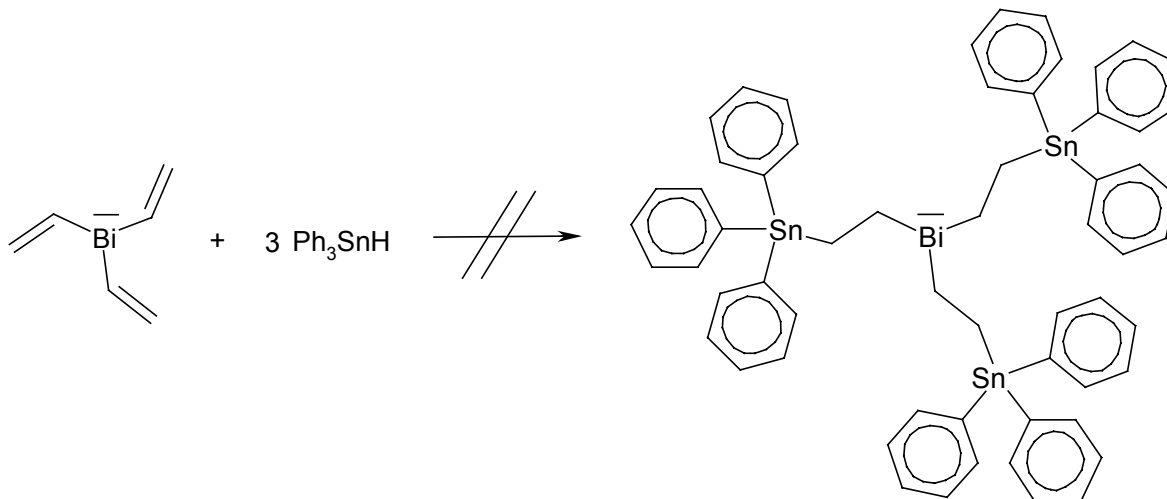


Abb. 12b: Tieffeldbereich des zweidimensionalen Spektrums einer ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -COSY Messung von (Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (7) in $[\text{D}_6]$ -Benzol

Die Umsetzung von Methylvinylbromid mit einer äquivalenten Menge an Ph_3SnH sollte zur Darstellung von bromfunktionalisiertem $\text{Ph}_3\text{SnC}_3\text{H}_6\text{Br}$ genutzt werden. Allerdings wird nicht $\text{Ph}_3\text{SnC}_3\text{H}_6\text{Br}$ gebildet, sondern per Hydrodebromierung Ph_3SnBr und Propen. Selbst der Einsatz von V-70 als Initiator und Reaktionstemperaturen zwischen $5\text{ }^\circ\text{C}$ und RT bewirken nur den Erhalt einer sehr kleinen Ausbeute ($< 10\%$) an $\text{Ph}_3\text{SnC}_3\text{H}_6\text{Br}$. Die Verbindung $\text{Ph}_3\text{SnC}_3\text{H}_6\text{Br}$ könnte zur konvergenten Synthesemethode von Dendrimeren genutzt werden. Aus $\text{Ph}_3\text{SnC}_3\text{H}_6\text{Br}$ sollte durch Reaktion mit Lithium und anschließender Metathesereaktion mit SiCl_4 das gemischte siliciumhaltige Organozinnndendrimer Tetrakis[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (G1) synthetisiert werden.

Zur Darstellung von Organozinndendrimeren mit einem Bismutatatom im Kern soll von Trivinylbismutan (**10**) [81c] als dendritischer Grundbaueinheit ausgegangen werden. Es ist aber im Gegensatz zu den Dendrimeren mit Siliciumkern nicht möglich, eine Hydrostannierung der Vinylgruppen unter Erhalt des Dendrimerrückgrates zu erreichen.



Schema 11: Die Hydrostannierung von **10** [81c] mit Ph_3SnH und mit V-70 oder Speier-Katalysator ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 / ^i\text{PrOH}$) [55] führte nicht zur Bildung von Tris[2-(triphenylstannyl)ethyl]bismutan

Die Reaktion von Ph_3SnH mit **10** wird radikalisch mit $\text{N}_2(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO})_2$ (V-70) bei Temperaturen von 0 °C bis RT bzw. katalytisch mit dem Speier-Katalysator ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 / ^i\text{PrOH}$) [55] bei Temperaturen zwischen 30 und 60 °C durchgeführt. Das Reaktionsgemisch zeigt jedoch auch nach vier Tagen und mehrmaliger Zugabe von V-70 bzw. Platinkatalysator keine Viskositätszunahme, wie sie durch eine mehrfache Hydrostannierung zu erwarten gewesen wäre. Von Reaktionsbeginn an hatte sich schwarzes, metallisches Bismut abgesetzt, insbesondere nach Zugabe von V-70.

Trotz der niedrigen Temperaturen bei der Reaktion mit V-70 lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum nur Signale von sehr geringer Intensität nachweisen, die dendritischen Ethylgruppen zugeordnet werden können (Abb. 13). Ein Anzeichen für eine schneller stattfindende Nebenreaktion sind die nach vier Tagen verschwundenen Signale von Trivinylbismutan (**10**) [81c], während die Signale von Ph_3SnH im Reaktionsgemisch keine geringere Intensität aufweisen. Das Bismutan **10** hat aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Radikalbildner V-70 reagiert.

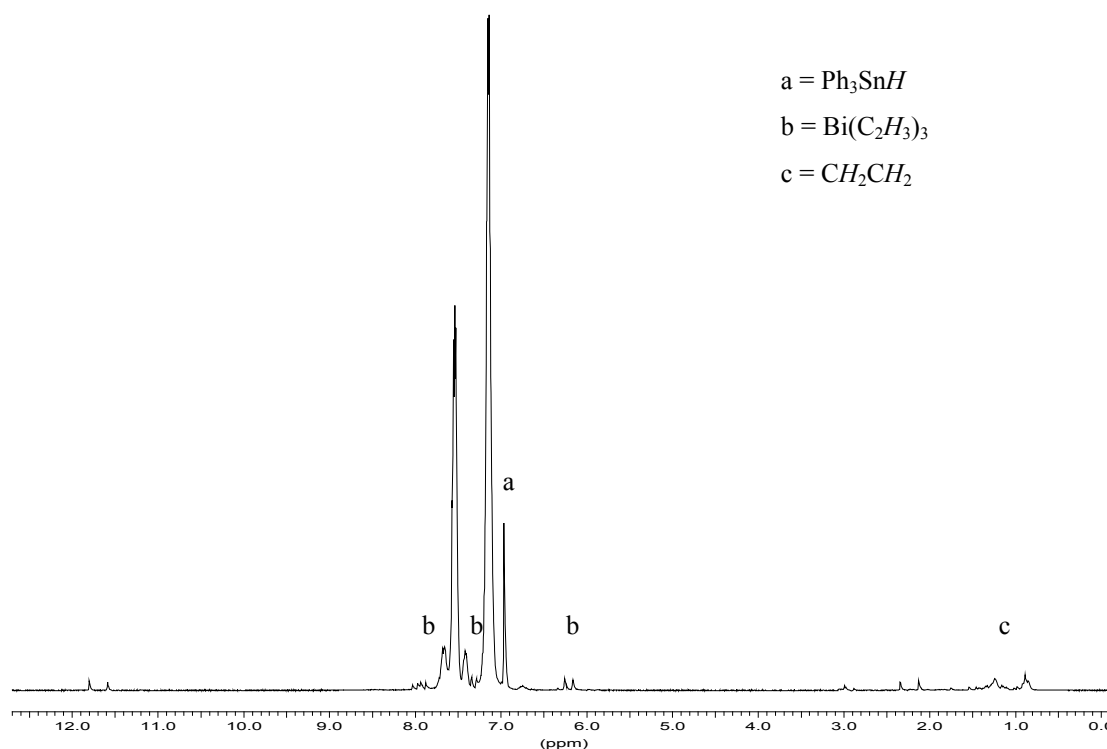


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum von Ph_3SnH und Resten von Trivinylbismutan (**10**) [81c] nach einer Reaktionszeit von vier Tagen in $[\text{D}_6]$ -Benzol

Hauptursache für eine mögliche Reaktion von **10** [81c] mit V-70 sind die instabilen Bindungen zwischen dem Bismutatatom und den α -Kohlenstoffatomen der Vinylgruppen (Si–C- / Sn–C-Bindung, 1.85 / 2.16 Å [82], Bi–C_{aliph.}-Bindung, 2.30 Å [19a], $\Delta H_f^\circ = -245$ / -19 / 194 kJ/mol [55a] in den Methylverbindungen).

Zum Vergleich mit dem oben gezeigten ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von **10** [81c] und Ph_3SnH ist in Abbildung 14 das Eduktspektrum von **10** gezeigt. Hier erscheinen zusätzlich zu den drei unterschiedlichen ^1H -Signalen des Eduktes (**10**) die zwei Signale des nicht vollständig entfernten Lösungsmittels (THF).

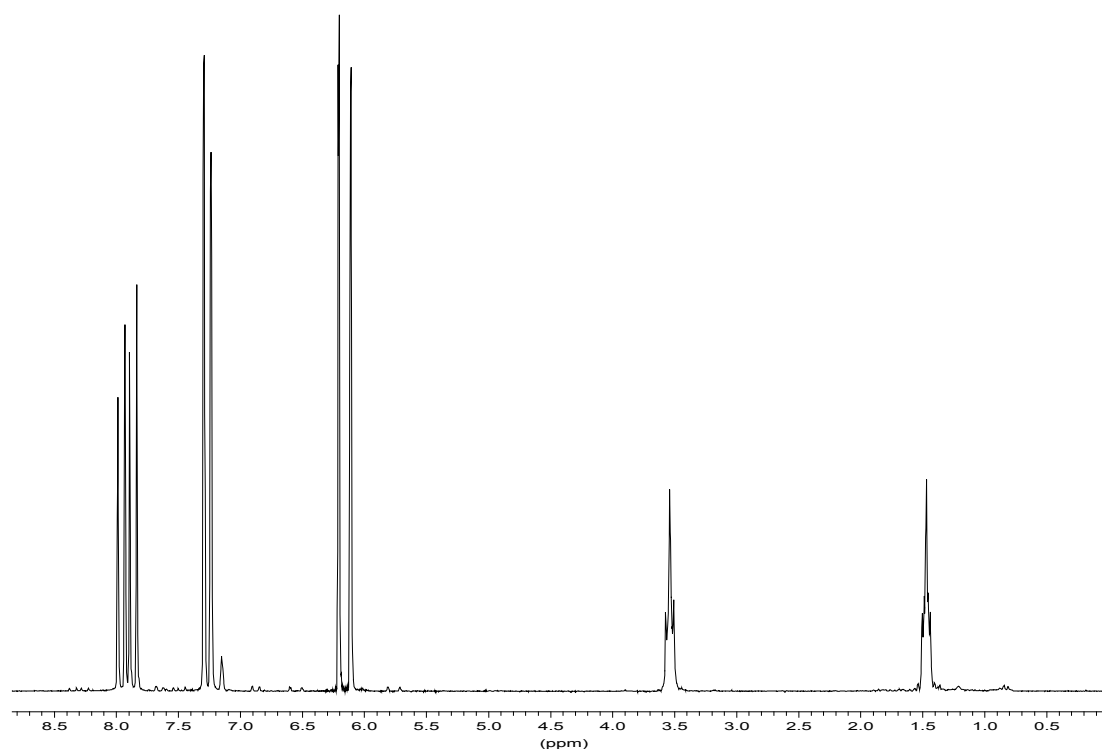


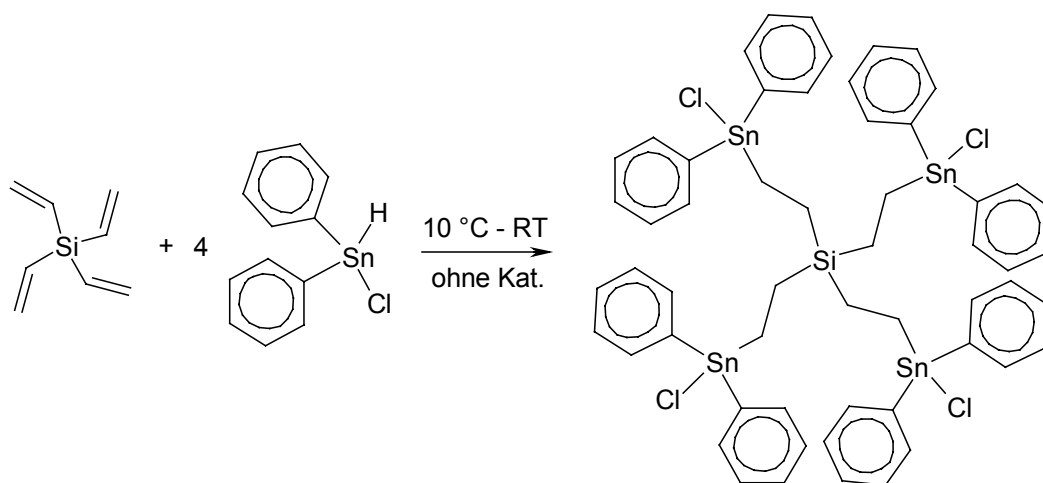
Abb. 14: Das ¹H-NMR-Spektrum von Trivinylbismutan **10** in [D₆]-Benzol

Möglicherweise ist die dreifache Hydrostannierung von Trivinylbismutan (**10**) [81c] ohne Katalysator und langer Reaktionszeit mit reaktivem Chloro(diphenyl)zinnhydrid [57a] (*in situ* aus Ph₂SnH₂ und Ph₂SnCl₂) durchführbar. In dem nächsten Kapitel wird die vierfache Hydrostannierung von Tetravinylsilan mit Chloro(diphenyl)zinnhydrid [57a] beschrieben.

In dem Reaktionsgemisch von **10** [81c] und Ph₃SnH liegt als Nebenprodukt metallisches, schwarzes Bismut vor. Ein solcher schwarzer Niederschlag wird auch bei den Metathesereaktionen, an denen Organobismutverbindungen beteiligt waren, bereits nach kurzer Reaktionszeit beobachtet. Vermutlich werden bei Reaktionen mit dreiwertigem Bismut durch oxidative Addition kurzzeitig thermisch instabile Verbindungen des fünfwertigen Bismuts gebildet [19a].

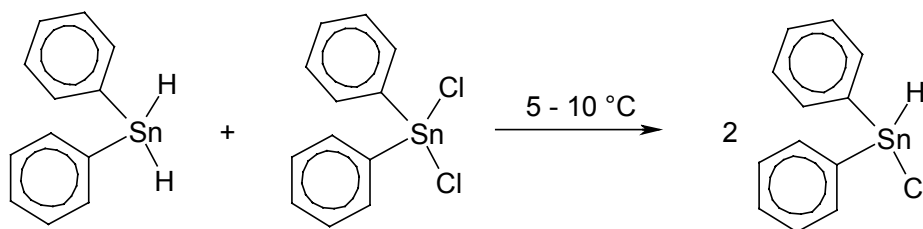
4.1.4. Synthese eines Organozinndendrimers durch Hydrostannierung von Tetravinylsilan mit Chloro(diphenyl)zinnhydrid

Ein funktionalisiertes Organozinndendrimer der ersten Generation, Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (**6**), mit Chlor- und Phenylgruppen an der Oberfläche wird durch vierfache Hydrostannierung mit Chloro(diphenyl)zinnhydrid und Tetravinylsilan dargestellt. Im Unterschied zu dem beschriebenen Phenylndendrimer **11** wird die Derivatisierung von **6** mit Br_2 teilweise überflüssig, da das Hydrostannierungsreagenz $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{H}$ [57a] bereits ein Halogenatom trägt. Wahrscheinlich lassen sich auf diese Weise sogar mehr als vier Halogenatome und verschiedene organische Reste in einem Schritt in das Dendrimer einbauen.



Schema 12: Reaktionsgleichung zur Synthese von Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (**6**)

Für den direkten Syntheseweg zu halogenhaltigen Dendrimern wird frisch hergestelltes, leicht viskoses Diphenylzinndihydrid (**5**) mit einer äquivalenten Menge an festem Diphenylzinndichlorid verrührt. Dabei löst sich das Diphenylzinndichlorid selbst bei tiefen Temperaturen (5 bis 10 °C) in **5** auf, ohne dass die Viskosität des Reaktionsgemisches merklich ansteigt.



Schema 13: *In situ* nach kurzer Reaktionszeit (15 min) aus **5** gebildetes Chloro(diphenyl)zinnhydrid

Das gebildete $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{H}$ wird *in situ* mit Tetravinylsilan zum Dendrimer **6** weiter umgesetzt (Ausbeute 71 %). Hierbei ist die Zugabe von V-70 nicht notwendig, da das $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{H}$ reaktiver ist als Ph_3SnH und das Reaktionsgemisch innerhalb von vier Tagen hochviskos wird.

Die Verbindung **6** ist bei RT gut löslich in THF und nur schwach löslich in Toluol, jedoch steigt die Löslichkeit merklich bei Erhöhung der Temperatur auf 40 °C. Zum Kristallisieren von **6** wurden verschiedene Methoden angewendet: Abkühlung gesättigter Lösungen, Diffusion von Et_2O oder Pentan in eine THF-Lösung und langsame Verdunstung von Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre. Dennoch konnten keine Kristalle erhalten werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt die verbreiterten Multipllett-Signale (1.92-1.81 ppm CH_2Sn und 1.48-1.36 ppm SiCH_2) der rotationsgehinderten CH_2 -Gruppen (Abb. 15). Desweiteren sind die Signale von dem Lösungsmittel Et_2O und von nicht vollständig deuteriertem THF zu erkennen.

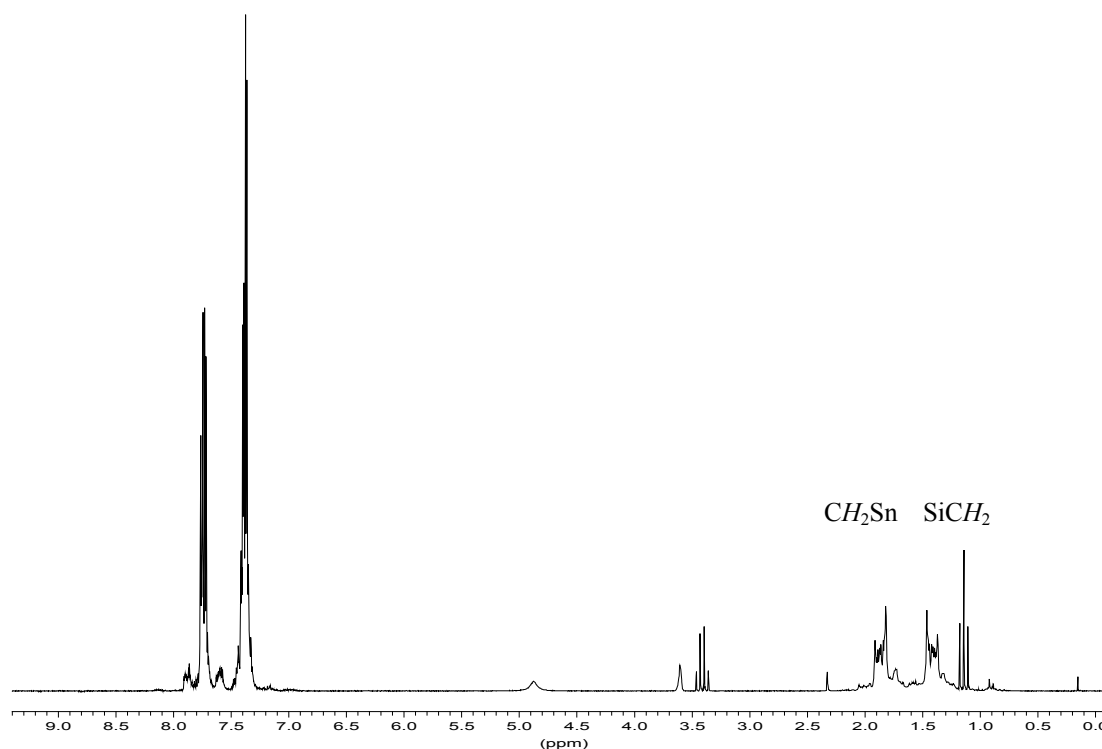


Abb. 15: 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum von Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (**6**) in $[\text{D}_8]$ -THF

In dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** erscheinen die Signale der Kohlenstoffatome der Ethylgruppen bei 12.59 ppm (CSn) und 6.83 ppm (SiC) (Abb. 16).

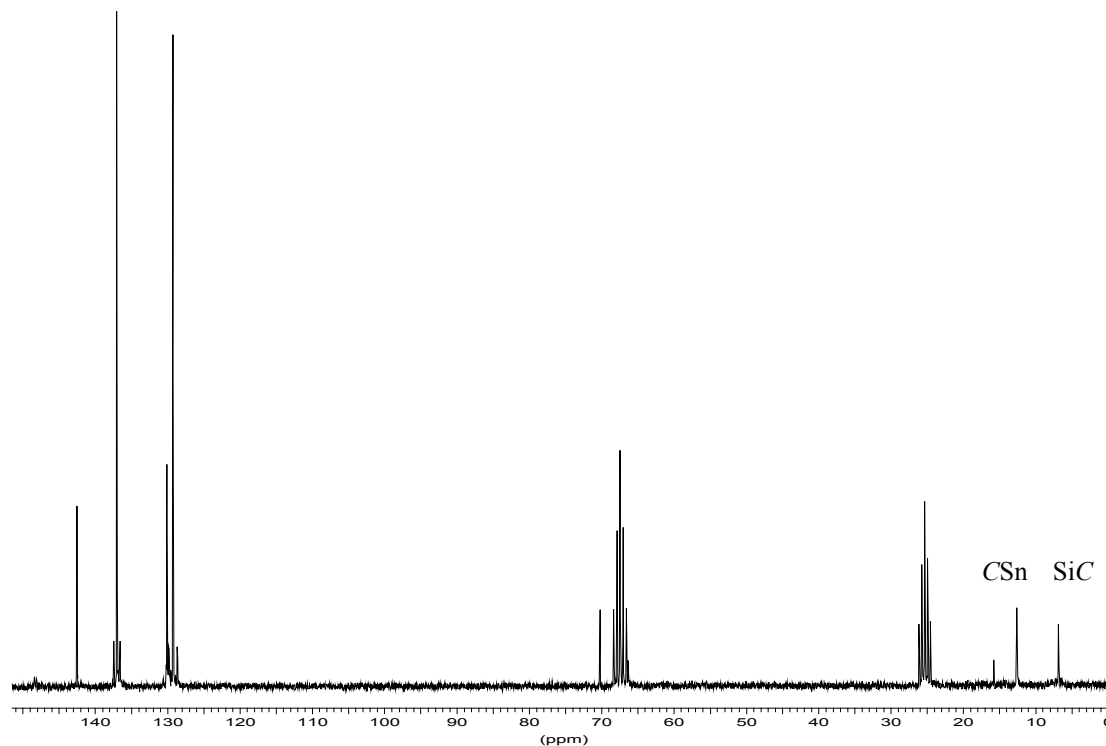


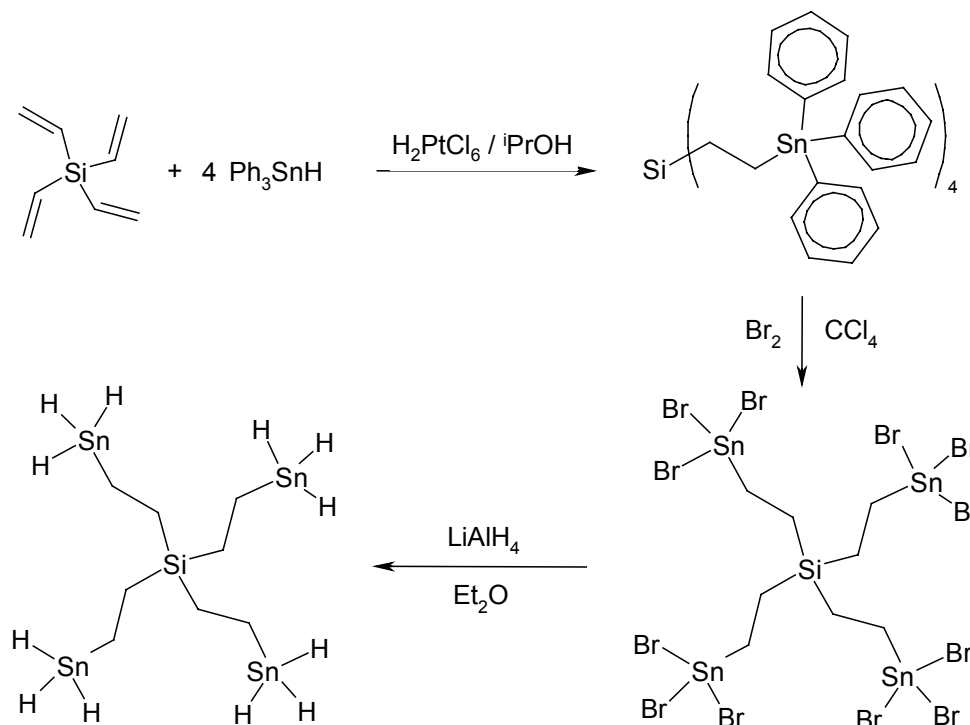
Abb. 16: 50.32 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (**6**) in $[\text{D}_8]$ -THF

4.2. Strukturmerkmale der Organozinnndendrimere $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (**11**), $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnH}_3]_4$ (**12**) und $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3(\text{THF})_2]_2[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3\text{THF}]_2$ (**13**)

4.2.1. Diskussion der Einkristallstrukturen von **11**, **12** und **13**

Das Dendrimer Tetrakis[2-(triphenylstannyl)ethyl]silan, $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (**11**), der ersten Generation mit Siliciumkern, Ethylbrücken und Triphenylzinnggruppen auf der Oberfläche wird durch vierfache Hydrostannierung von Tetravinylsilan mit Ph_3SnH in Gegenwart eines Platinkatalysators (H_2PtCl_6 in $i\text{PrOH}$) dargestellt [59]. Die Ausbeute von **11** beträgt 90 % und der Schmelzpunkt liegt bei 148 °C.

Durch selektive zwölfache Bromierung der Dendrimeroberfläche von **11** wird das Bromderivat Tetrakis[2-(tribromostannyl)ethyl]silan, $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3]_4$ (**13**) erhalten [59]. Die Einkristallstruktur von **13** enthält pro Dendrimermolekül zusätzlich sechs koordinierende THF-Moleküle. Das Brom wird bei -15 °C zugetropft und es wird weitere fünf Tage bei RT gerührt. Die Abspaltung der zwölf Phenylliganden erfolgt in 71 %-iger Ausbeute, ohne dass das aliphatisch verbrückte Dendrimerrückgrat von **11** angegriffen wird. Das Bromdendrimer zersetzt sich ab 150 °C.



Schema 14: Die aufeinanderfolgende Darstellung von **11**, **13** und **12** zeigt das auf der Oberfläche unterschiedlich funktionalisierbare Dendrimerrückgrat (G1) [59]

Das Tetrakis[2-(trihydridostannyl)ethyl]silan, $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnH}_3]_4$ (**12**) lässt sich aus dem Bromdendrimer (**13**) durch Hydrierung mit LiAlH_4 in 90 %-iger Ausbeute synthetisieren, wobei mit einer stöchiometrischen Menge H_2O aufgearbeitet wird [59]. Der Schmelzpunkt von **12** liegt bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Verbindungen $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (**11**), $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnH}_3]_4$ (**12**) und $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3]_4$ (**13**) repräsentieren Organozinnndendrimere mit vier konstitutionell gleichen Dendrimerzweigen, die einen dendritischen Aufbau, gegliedert in Brücken- und Verzweigungseinheiten aufweisen. Die Dendrimerzweige sind über einen Siliciumkern miteinander verbunden. Die zwölf Endgruppen (Phenyl (**11**), Br (**13**), H (**12**)) des Dendrimerückgrats ($\text{Si}-(\text{C}-\text{C}-\text{Sn})_4$) können synthetisch sukzessiv substituiert werden, um die äußere Dendrimergeneration zu funktionalisieren. Alle drei kristallisierten Organozinnverbindungen sind Dendrimere der ersten

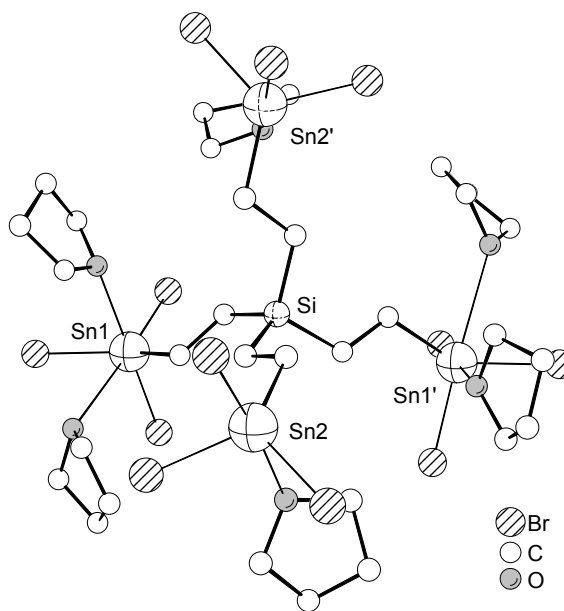


Abb. 17: Einkristallstruktur von **13** (DIAMOND)

Generation (G1). Bis{2-[tribromobis(tetrahydrofuran)stannyl]ethyl}bis{2-tribromo(tetrahydrofuran)stannyl}ethyl}silan, $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3(\text{THF})_2]_2[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3\text{THF}]_2$, (**13**) weist in der Einkristallstruktur jeweils zwei Dendrimerzweige mit einem und mit zwei THF-Molekülen auf, so dass die Zinnatome entweder verzerrt oktaedrisch oder verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert sind (Abb. 17). Ohne koordinierendes THF gleichen sich alle vier Dendrimerzweige von **13** konstitutionell. Bezogen auf die Synthese des Hydrido(organo)zinnndendrimers (**12**) aus **13** sind alle Dendrimerzweige von **13** äquivalent.

Außer den von uns veröffentlichten Dendrimerstrukturen von **11** und **12** [59] sind erst wenige, nur eingeschränkt vergleichbare Einkristallstrukturen in der Literatur beschrieben worden. Dazu gehört Tetrakis(trimethylstannyl)methan [86] mit vier Zweigen, jedoch ohne dendritische Brückenliganden und wegen der peripheren Methylgruppen nicht weiter funktionalisierbar. Die vier Trimethylstannylzweige dieser Verbindung sind fehlgeordnet und wurden in der Raumgruppe $Pa-3$ unter Berücksichtigung einer fünfflagigen Fehlordnung verfeinert. Die Zinnatome liegen daher auf den Positionen eines regulären Pentagondodekaeders. Weiterhin wurde die Einkristallstruktur von

Tris[(triphenylstannyl)methyl]methan mit nur drei Zweigen beschrieben [85], dessen C-(C-Sn)₃-Rückgrat annähernd C_3 -Symmetrie annimmt. Die großen C-C-Sn-Winkel (117.3°) weisen auf eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den drei sterisch anspruchsvollen Triphenylstannylgruppen des Moleküls hin, so dass die zentrale CH-Gruppe quasi in einer Molekültasche eingeschlossen ist.

Die Einkristallstruktur [35] eines Organosiliciumdendrimers der zweiten Generation (G2) (Abb. 18) zeigt, dass durch die zusätzlichen Baugruppen der zweiten Generation andere Aspekte für die Konformation des Dendrimerrückgrats entscheidend sind als bei G1-Dendrimern. Die maximale paarweise Entfernung der Siliciumatome der ersten Generation des

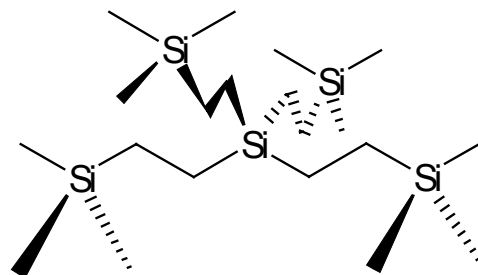


Abb. 18: Konformation des Dendrimerrückgrats in der Einkristallstruktur eines G2-Dendrimers [35] (nur das erste C-Atom der G2-Brückenliganden dargestellt)

G2-Dendrimers wird durch die spiegelbildliche Anordnung der Dendrimierzweige ermöglicht. Das G2-Rückgrat nimmt daher annähernd D_{2d} -Symmetrie an. Die Dendrimierzweige strecken sich unterhalb und oberhalb des Siliciumzentralatoms in zwei Ebenen aus. Der Raum über der oberen und unter der unteren Ebene wird dennoch ideal ausgenutzt, da die Baugruppen der zweiten Generation sich jeweils dorthin erstrecken. Die typische Konformation des Dendrimerrückgrats, wie sie annähernd identisch in **11**, **12** oder **13** (Abb. 19) vorkommt, zeigt, dass die Zinnatome unterhalb und oberhalb der Ebenen nicht mehr spiegelbildlich angeordnet sind, sondern sich aus diesen Ebenen nach unten und oben herausbewegt haben, um den Raum besser auszufüllen, was beim G2-Dendrimer den Baugruppen der zweiten Generation vorbehalten ist.

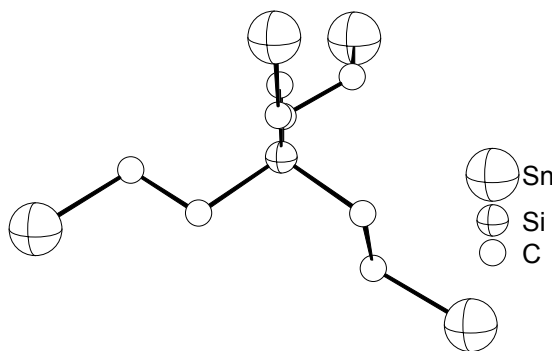


Abb. 19: Typische Konformation eines Dendrimerrückgrates der ersten Generation (**12**) (DIAMOND)

In den drei Einkristallstrukturen **11**, **12** und **13** befinden sich jeweils vier G1-Dendrimere pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit von **11** (Raumgruppe $I4_1/a$) enthält ein Viertel des Dendrimers und die von **12** und **13** (Raumgruppe $C2/c$) enthält jeweils eine Dendrimershälfte. Das zentrale Siliciumatom dieser drei Dendrimerstrukturen ist jeweils tetraedrisch von vier Dendrimierzweigen umgeben.

Genauer betrachtet sind die Dendrimerzweige aus gewinkelten Ethylketten aufgebaut und die Si-(C-C-Sn)₄-Dendrimerrückgrate in **12** und **13** besitzen annähernd *S*₄-Symmetrie. Das zentrale Siliciumatom des Phenylzinndendrimers (**11**) besetzt eine spezielle Lage auf einer vierzähligen Inversionsdrehachse (1/2, 1/4, 3/8) (Besetzungsfaktor 4, Wyckoff-Lage *a*).

Die Si-C-C-Sn-Torsionswinkel der Dendrimerzweige in **11**, **12** und **13** weichen von der idealen *trans*-Konformation (180°) der Atome Silicium und Zinn um die C-C-Bindung ab. Nahezu ideale Si-C-C-Sn-Torsionswinkel von ±178.8(4)° und ±175.7(3)° finden sich nur in dem Hydridoazinndendrimer **12** (Abb. 20). Das Bromoazinndendrimer **13** weist mit ±178.5(7)° und ±168.7(6)° ausschließlich in den gewichtigeren Dendrimerzweigen annähernd ideale Torsionswinkel auf, in denen zwei THF-Moleküle an ein Zinnatom koordinieren. Die leichteren Zweige mit einem Molekül THF sind flexibler. Am größten ist die Abweichung der Torsionswinkel von 180° in dem Phenylzinndendrimer **11** mit ±162.5(2)°. Dieser Vergleich zeigt, dass die Torsionswinkel empfindlich auf eine Variation der Endgruppen auf der Dendrimeroberfläche reagieren. Dabei spielen intermolekulare Packungseffekte in der Festkörperstruktur aufgrund größerer intermolekularer Abstände wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle.

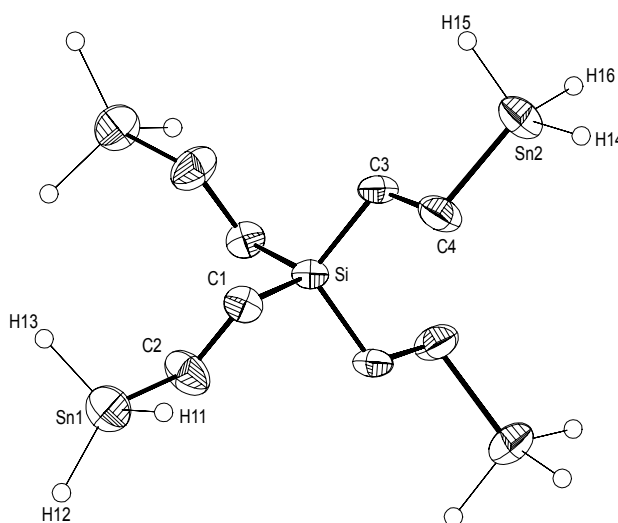


Abb. 20: Einkristallstruktur des Hydridoazinndrimers **12** (ZORTEP, Schwingungsellipsoide, 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die sechs gemittelten Sn···Sn-Abstände im Phenylzinndendrimer **11** von 7.733(2) Å, im Hydridoazinndendrimer **12** von 7.8285(11) Å und im Bromoazinndendrimer **13** von 7.881(2) Å sind ungefähr gleich groß. Jedoch beträgt der kleinste Sn···Sn-Abstand 5.988(2) Å und der größte 8.6064(12) Å im Phenylzinndendrimer **11**. Die Si···Sn-Abstände in **11** (4.7955(8) Å - 4.7958(7) Å), in **12** (4.809(2) Å - 4.817(2) Å) und in **13** (4.822(3) Å - 4.837(2) Å) sind nahezu identisch (0.03 Å Differenz). Insofern führen die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen selbst im Phenylzinndendrimer **11** (Abb. 21) mit kurzen Ethylbrückenliganden nicht zu einer Streckung der Dendrimerzweige. Sowohl die Torsionswinkel als auch die Sn···Sn-Abstände der drei unterschiedlich funktionalisierten Dendrimere (Phenyl, Br, H) deuten eher auf eine flexible Änderung der Konformation in den Dendrimerzweigen als auf eine Streckung des Dendrimerrückgrats hin, wenn sterisch

anspruchsvolle Endgruppen (Phenylgruppen) die Oberfläche besetzen. Dadurch wird der Raum zwischen den Dendrimerzweigen besser ausgenutzt.

Die C–Si–C-Winkel liegen zwischen $107.2(3)^\circ$ und $110.63(14)^\circ$ in **11**, zwischen $108.6(4)^\circ$ und $110.2(3)^\circ$ in **12** und zwischen $107.7(7)^\circ$ und $113.2(7)^\circ$ in **13**. Nur das Hydrido­zinndendrimer **12** besitzt fast ideale Tetraederwinkel (109.47°) am Kern.

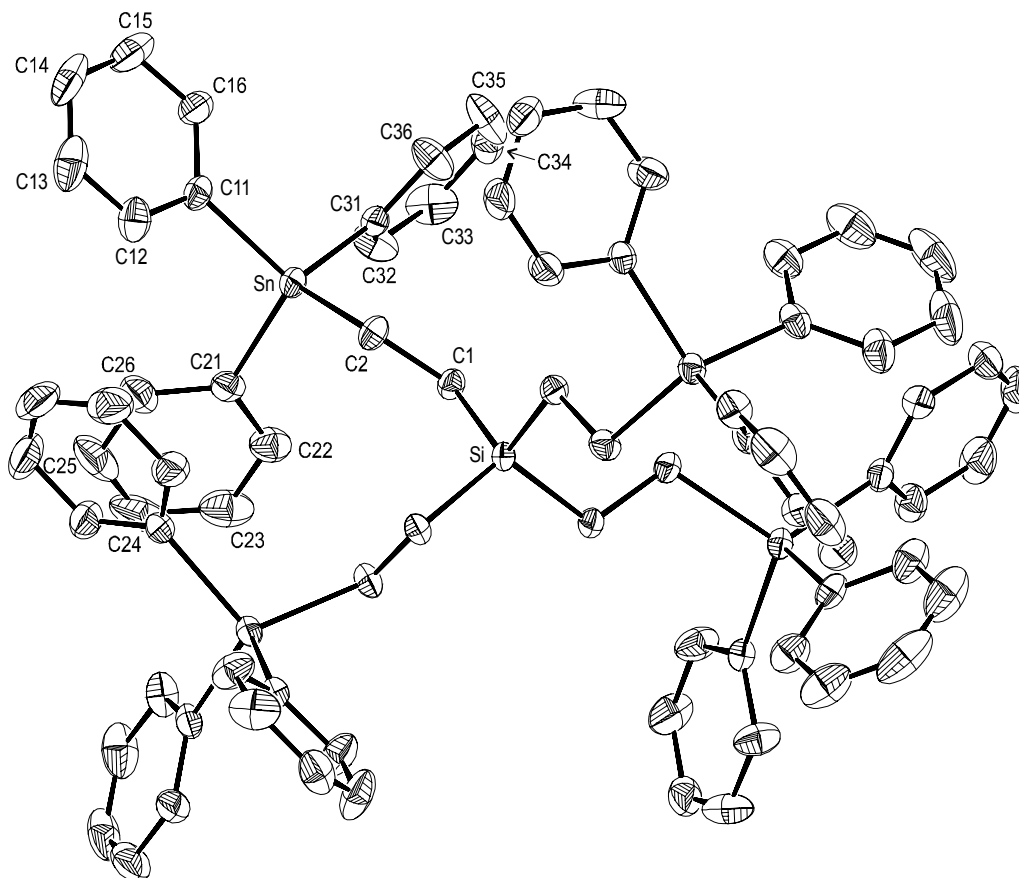


Abb. 21: Einkristallstruktur von Tetrakis[2-(triphenylstannyl)ethyl]silan (**11**) (ZORTEP, Schwingungsellipsoide, 35 %)

Die Summe der Bindungslängen in einem Dendrimerzweig (Si–C, C–C, C–Sn) von **11** ist mit 5.56 \AA etwas länger als die gemittelte Summe 5.53 \AA von **12** und die gemittelte Summe 5.51 \AA von **13**.

Die Sn–C-Bindungen im Bromozinndendrimer **13** sind mit $2.152(12) \text{ \AA}$ und $2.145(12) \text{ \AA}$ nur etwas länger als im Phenylzinndendrimer **11** mit $2.136(4) \text{ \AA}$ oder als die kurzen Sn–C-Bindungen von $2.130(7) \text{ \AA}$ und $2.122(7) \text{ \AA}$ im Hydrido­zinndendrimer **12**. Betrachtet man dazu einige Standardwerte für Sn–C-Bindungslängen (Elektronenbeugung oder Mikrowellen-Spektroskopie) über die in der Literatur berichtet wird ($2.144(2) \text{ \AA}$ in $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ [87], $2.143(2) \text{ \AA}$ in CH_3SnH_3 , $2.17(5) \text{ \AA}$ in $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ und $2.19(5) \text{ \AA}$ in CH_3SnCl_3 [88]), so zeigt sich, dass die Sn–C-Bindung durch den Einfluss elektronegativer Substituenten am Zinnatom verlängert wird. An den Zinnatomen in **13** befinden sich je drei elektronegative Bromsubstituenten,

deren starker negativer induktiver Effekt ($-I$ -Effekt) sich erwartungsgemäß bindungsverlängernd auswirken müsste. Der $-I$ -Effekt führt jedoch zu einer positiven Polarisierung der Zinnatome, wodurch eine Koordination von THF-Molekülen ermöglicht wird ($\text{Br}_3(\text{THF-O})_n\text{Sn-C}$, $n = 1, 2$). Die THF-Moleküle kompensieren den Effekt der Bromsubstituenten durch eine Erhöhung der Elektronendichte an den Zinnatomen. Eine vergleichbar lange $(\mu\text{-OH})_2\text{Sn-C}$ -Bindung von 2.149(2) Å wurde in der dimeren Struktur von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]hydroxystannan [89] vorgefunden, obwohl der $-I$ -Effekt von zwei verbrückenden Hydroxygruppen schwächer ist als von drei Bromsubstituenten.

Die gemittelte Länge der Sn-H-Bindung in **12** ähnelt mit 1.60(7) Å den zwei Werten in der Struktur von *tert*-Butyl-8-(dimethylamino)naphthyl-($-$)-menthylzinnhydrid [90] mit 1.52(5) Å und 1.63(5) Å. Über längere Sn-H-Bindungen wurde in den Strukturen von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]hydroxystannan [89] mit 1.73(2) Å und Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]stannan mit 1.90(4) Å [91] berichtet.

Die Sn-Br-Bindungen in **13** liegen in einem Bereich von 2.472(2) Å bis 2.541(2) Å. Bei den Sn-O-Bindungen gibt es zwei vergleichbar kurze, Sn(1)-O(1) mit 2.510(9) Å und Sn(2)-O(2) mit 2.481(9) Å, sowie eine sehr lange, Sn(1)-O(3) mit 2.980(11) Å, an dem Zinnatom, an das zwei THF-Moleküle koordinieren.

Das Zinnatom Sn(1) in **13** ist verzerrt oktaedrisch von drei Bromsubstituenten Br(1), Br(2), Br(3), zwei THF-Liganden und dem Kohlenstoffatom C(2) umgeben (Abb. 22). Die Winkel zwischen den axial zueinander stehenden verzerrten Oktaederpositionen O(1)-Sn(1)-Br(2) mit 178.6(2)°, O(3)-Sn(1)-Br(3) mit 177.3(3)° und C(2)-Sn(1)-Br(1) mit 140.4(4)° weisen einen um etwa 40° von der idealen O_h -Symmetrie stark abweichenden C(2)-Sn(1)-Br(1)-Winkel auf. Hier dominiert die abstoßende Wechselwirkung zwischen den drei Bromatomen. Das Zinnatom Sn(2) befindet sich im Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide mit O(2) und Br(5) auf den axialen und C(4), Br(4) und Br(6) auf den äquatorialen Positionen. Die Winkel um das Zinnatom Sn(2) besitzen die folgenden Werte: O(2)-Sn(2)-Br(5) mit 173.5(2)° (zwischen den axialen Positionen der Bipyramide), C(4)-Sn(2)-Br(4) mit 116.3(3)° (zwischen äquatorialen Positionen), C(4)-Sn(2)-Br(6) mit 125.3(4)° und Br(4)-Sn(2)-Br(6) mit 112.67(6)°.

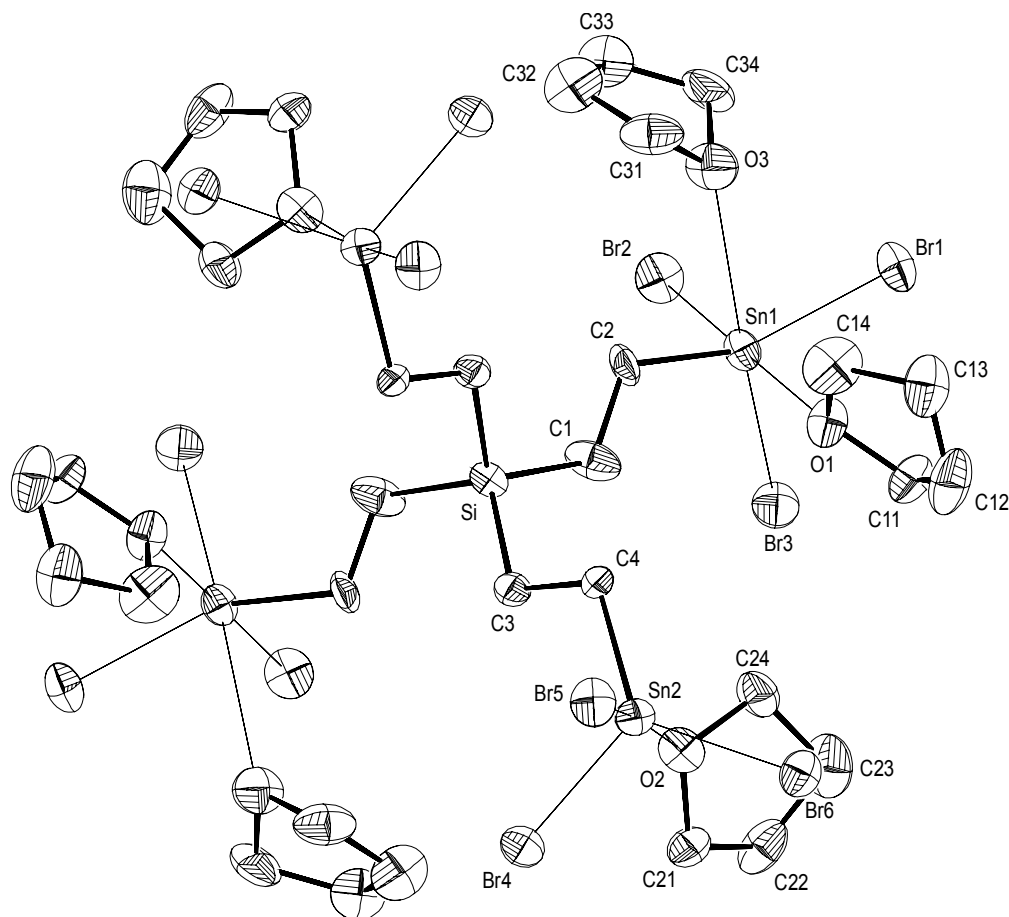


Abb. 22: Blick entlang der C_2 -Drehachse von **13** auf die Ebene der sechs koordinierenden THF Moleküle (ZORTEP, Schwingungsellipsoide, 40 %)

Die Summe der Br-Sn(1)-Br-Winkel in **13** ist mit 296.9° etwas kleiner als die Summe der Br-Sn(2)-Br-Winkel von 302.9° (maximale Winkelsumme ist 360° bei planarer Anordnung). Die Anordnung der Bromatome am Sn(1) ist somit pyramidal als beim Sn(2). Dabei ist zu berücksichtigen, dass an das Atom Sn(1) zwei THF-Moleküle koordinieren und an das Atom Sn(2) nur ein THF-Molekül. Im Hydrido-zinn-dendrimer **12** liegt die Summe der H-Sn-H-Winkel bei 321° und das Phenylzinn-dendrimer **11** weist erwartungsgemäß die größte Winkelsumme (C-Sn-C) von 325.1° auf. Der gemittelte H-Sn-H-Winkel in **12** ist $107(3)^\circ$ und der gemittelte C-Sn-C-Winkel in **11** beträgt $108.4(2)^\circ$, wobei nur die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen für den Vergleich herangezogen wurden.

In den Dendrimerzweigen erhöht sich die thermische Bewegung der Atome mit wachsender Entfernung vom Dendrimerkern. Daher besitzen in allen drei Dendrimerstrukturen die Zinnatome jeweils höhere Temperaturfaktoren als das zentrale jedoch leichtere Siliciumatom.

Die Elementarzelle der Struktur von **11** mit Blickrichtung entlang der b-Achse des Einkristalls (Abb. 23) zeigt, dass die Phenylringe der Dendrimerzweige in einer zweidimensionalen Projektion übereinandergelagert sind.

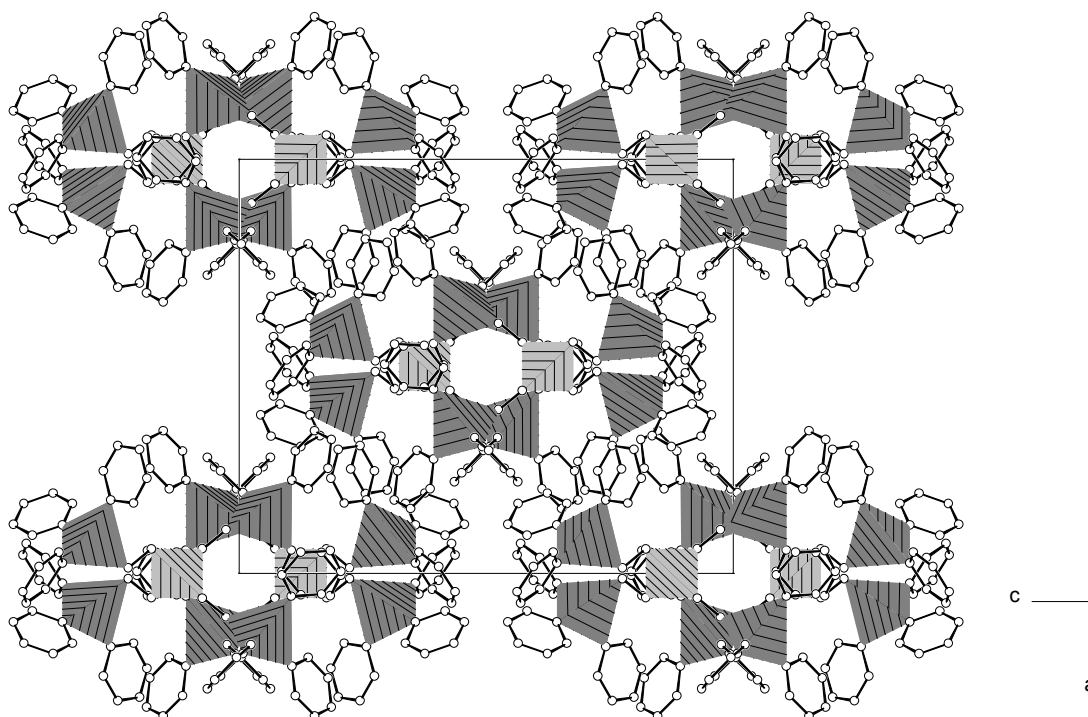


Abb. 23: Elementarzelle von **11** mit Blickrichtung entlang der b-Achse des Einkristalls (DIAMOND)

Zur besseren Übersicht symbolisieren die hellgrauen Tetraeder, $\text{Si}-(\text{C})_4$ -Einheiten, die direkte Umgebung um die zentralen Siliciumatome und die Eckpunkte der dunkelgrauen Tetraeder, $\text{Sn}-(\text{C})_4$ -Einheiten, markieren Kohlenstoffatome, die an die Sn-Atome gebunden sind.

Die Elementarzelle der Struktur von **12** aus der c-Richtung betrachtet zeigt, wie die H_3Sn -Gruppen zweier benachbarter Dendrimere, die um 180° zueinander gedreht sind, ineinander greifen. Die zentralen $\text{Si}-(\text{C})_4$ -Einheiten der Dendrimere sind als geöffnete Tetraeder dargestellt (Abb. 24).

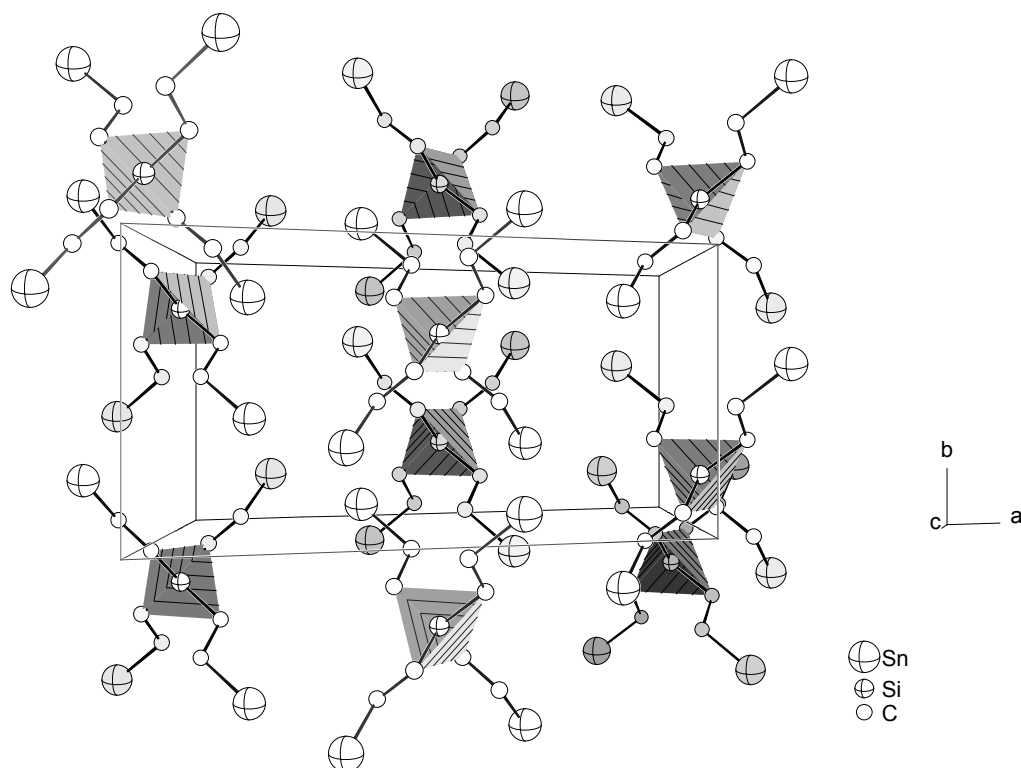


Abb. 24: Elementarzelle von **12** mit Blickrichtung entlang der c-Achse des Einkristalls (DIAMOND)

In der Elementarzelle von **13** (Blick aus c-Richtung) bilden die THF-Moleküle, die an die Zinnatome koordinieren, gewellte Schichten in einer Ebene senkrecht zur b-Achse. Jedes Dendrimer besitzt sechs THF-Moleküle, die an die Zinnatome binden und ringartig und um das zentrale Siliciumatom angeordnet sind. Dadurch entsteht eine Art Sandwich-Struktur. In einer zentralen Ebene liegen das Siliciumatom und die sechs THF-Moleküle (Abb. 25). Darüber und darunter sind jeweils zwei Br_3Sn -Gruppen angeordnet. Dieser übergeordnete strukturelle Aspekt ist möglicherweise der Grund für die zwei verschiedenen Koordinationspolyeder an den Zinnatomen (trigonal-bipyramidal und oktaedrisch).

Das Organozinndendrimer **13** kristallisierte in Form dünner Kristallnadeln, die durch unterschiedliche Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bezüglich der drei Raumrichtungen gebildet werden. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der beschriebenen Sandwich-Struktur, charakterisiert durch die Orientierung der THF-Moleküle und der Ausbildung der Kristallnadeln.

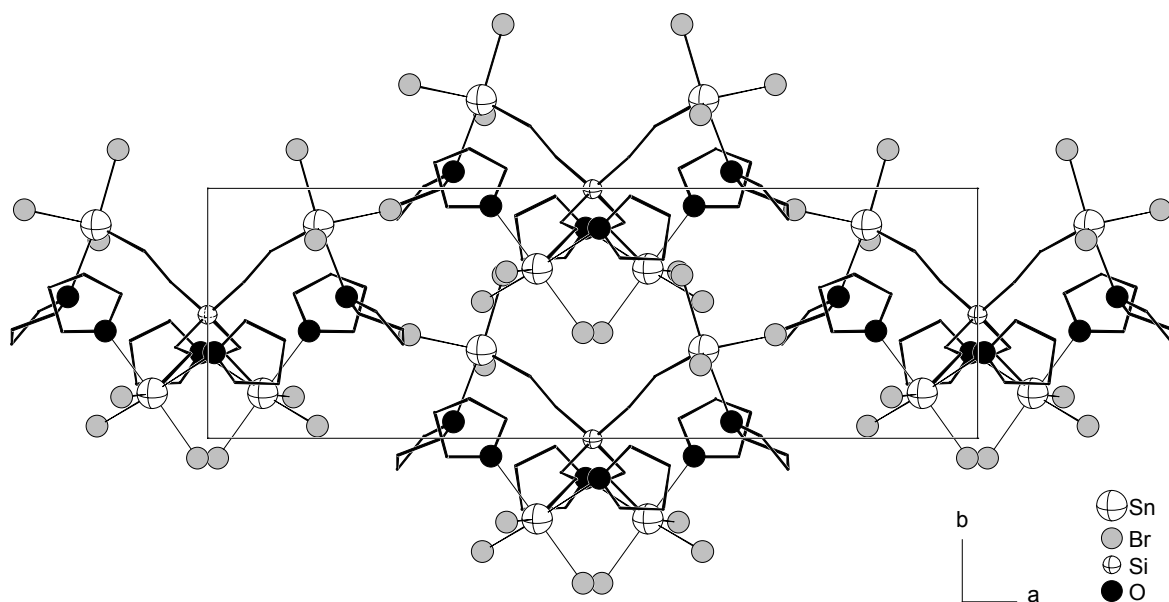


Abb. 25: Elementarzelle von **13** mit Blickrichtung entlang der c-Achse des Einkristalls (DIAMOND)

4.2.2. Einkristallröntgenstrukturanalysen von **11**, **12** und **13**

Farblose, prismatische Einkristalle von $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (**11**) wurden durch Umkristallisation aus einer gesättigten Cyclopentanlösung bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnH}_3]_4$ (**12**) bildete ohne Zusatz eines Lösungsmittels durch Abkühlung auf $-26\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle und $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3(\text{THF})_2]_2[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3\text{THF}]_2$ (**13**) fiel aus einer gesättigten THF-Lösung bei RT in Form farbloser Kristallnadeln aus. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen erfolgten mit einem Enraf-Nonius CAD-4 (**11**) bzw. einem Siemens SMART CCD Diffraktometer (**12** und **13**), jeweils ausgestattet mit Tieftemperaturanlage. Die Messung der Reflexintensitäten wurde mit dem CAD-4 per ω -2 θ -Scan und mit dem SMART CCD Diffraktometer im ω -Scanmodus vorgenommen (MoK α -Strahlung: 0.71069 \AA (CAD-4), 0.71073 \AA (SMART CCD), Graphitmonochromatoren). Die Zellparameter wurden anhand von 25 Reflexen im Bereich $13^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ (**11**) und jeweils 8192 Reflexen im Bereich $4^\circ < 2\theta < 55^\circ$ (**12**) und $3^\circ < 2\theta < 53^\circ$ (**13**) ermittelt [66]. Die Verbindungen **12** und **13** besitzen monokline, C-flächenzentrierte Elementarzellen: $a = 17.7394(2)\text{ \AA}$, $b = 8.6269(2)\text{ \AA}$, $c = 14.7225(2)\text{ \AA}$, $\beta = 112.7640(1)^\circ$, $V = 2077.57(6)\text{ \AA}^3$ (**12**) und $a = 28.5550(6)\text{ \AA}$, $b = 8.06170(10)\text{ \AA}$, $c = 27.6869(5)\text{ \AA}$, $\beta = 119.5630(10)^\circ$, $V = 5543.8(2)\text{ \AA}^3$ (**13**) während **11** eine tetragonale, innenzentrierte Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 18.027(6)\text{ \AA}$, $b = 18.032(5)\text{ \AA}$, $c = 21.571(3)\text{ \AA}$ und $V = 7012(3)\text{ \AA}^3$ (**11**) aufweist. An den Intensitäten des Rohdatensatzes wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt [67].

Die Strukturbestimmung von **11** wurde in der triklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ begonnen. Ein erstes Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden (SHELXS-86) [70] erstellt. Mit dem Programm PLATON [76] ließen sich im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung jedoch zusätzliche Symmetrieelemente lokalisieren, so dass der Datensatz per Matrix in die Aufstellung zugehörig zur Raumgruppe $I4_1/a$ umgewandelt wurde. Sukzessiv berechnete Differenz-Fouriersynthesen (SHELXL-93) [72] zeigten die Positionen der noch fehlenden Nichtwasserstoffatome und führten zur Strukturlösung. Kleinste-Fehlerquadrat Verfeinerung wurde unter Minimierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, $a = 0.0259$, $b = 10.2425$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ durchgeführt. Die Strukturmodelle von **12** und **13** wurden mittels Direkter Methoden (SHELXS-97) [71] jeweils in der Raumgruppe $C2/c$ bestimmt und unter Minimierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]$, $a = 0.0569$ (**12**) und $a = 0.077$ (**13**) verfeinert (SHELXL-97) [73]. Die Datensätze von **12** und **13** wurden einer empirischen

Absorptionskorrektur (SADABS) [68b] unterzogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen ($C-H = 0.96 \text{ \AA}$) mit festgelegten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{iso} = 0.08 \text{ \AA}^2$) berechnet. Eine Ausnahme bilden die Atomkoordinaten der zwölf zinngebundenen Wasserstoffatome in der Molekülstruktur von **12**. Diese konnten verfeinert werden, wobei jedoch die Sn–H Bindungslängen und die Abstände zwischen benachbarten H Atomen am Zinn korreliert wurden (SADI, SHELXL-97). Die Strukturbestimmung von **11** ergab die Residualwerte $R_1 = 0.0320$ und $wR_2 = 0.0719$ anhand von 192 verfeinerten Parametern und 2047 beobachteten Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$. Bei **12** wurden die R-Werte $R_1 = 0.0486$ und $wR_2 = 0.1101$ (78 Parameter, 1572 Reflexe, 30 Restraints) ermittelt und bei **13** die R-Werte: $R_1 = 0.0739$ und $wR_2 = 0.1506$ (249 Parameter, 3518 Reflexe). Atomstreu Faktoren für die Strukturbestimmung von **11** wurden der Literatur entnommen [92].

Die geometrischen Aspekte der drei Einkristallstrukturen wurden ermittelt (PLATON) [76], selektierte Parameter tabelliert (CIFTAB) [93], (TABELLE) [94] und ORTEP-Darstellungen angefertigt (ZORTEP) [77]. Ausgewählte Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Aufgrund der Veröffentlichung [59] der Einkristallstrukturen von **11** und **12** wurden Einzelheiten der Röntgenstrukturanalysen beim Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK) unter CCDC 139854 (**11**) und CCDC 139855 (**12**) hinterlegt. Die wichtigsten Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zur besseren Vergleichsmöglichkeit sind die Tabellen mit den Atomkoordinaten, Bindungslängen, selektierten Bindungs- und Torsionswinkeln, sowie isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren parameterweise geordnet.

Tabelle 1: Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung

Verbindung (Messbez.)	11 (stm17)	12 (stm62)	13 (stm64)
Summenformel	C ₈₀ H ₇₆ SiSn ₄	C ₈ H ₂₈ SiSn ₄	C ₃₂ H ₆₄ O ₆ Br ₁₂ SiSn ₄
Molmasse [g/mol]	1540.3	627.2	2006.6
Kristalldimen. [mm]	0.39 x 0.33 x 0.30	1.20 x 0.70 x 0.96	0.74 x 0.13 x 0.10
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	I4 ₁ /a	C2/c	C2/c
<i>a</i> [Å]	18.027(6)	17.7394(2)	28.5550(6)
<i>b</i> [Å]	18.032(5)	8.6269(2)	8.06170(10)
<i>c</i> [Å]	21.571(3)	14.7225(2)	27.6869(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	112.7640(10)	119.5630(10)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	7012(3)	2077.57(6)	5543.8(2)
Z (Formeleinheiten)	4	4	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.459	2.005	2.404
<i>F</i> (000)	3080	1160	3752
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.467	4.786	10.488
Diffraktometer	CAD-4	SMART CCD	SMART CCD
Messtemperatur [K]	193(2)	173(2)	173(2)
Messbereich [°]	3 ≤ 2 θ ≤ 48	2 ≤ 2 θ ≤ 55	3 ≤ 2 θ ≤ 55
Apertur [mm]	2.20	-	-
Scanwinkel [°]	1.17 + 0.35 tan θ	-	-
gemess. / unabh. Reflexe	11112 / 2729 (<i>R</i> _{int} = 0.1073)	7670 / 2382 (<i>R</i> _{int} = 0.0630)	20280 / 6364 (<i>R</i> _{int} = 0.1150)
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2047	1572	3518
Indexbereich	<i>h</i> = 0 → 17 <i>k</i> = -20 → 17 <i>l</i> = -18 → 24	<i>h</i> = -20 → 23 <i>k</i> = -11 → 10 <i>l</i> = -18 → 19	<i>h</i> = -20 → 37 <i>k</i> = -10 → 10 <i>l</i> = -35 → 35
Daten / Restr. / Param.	2724 / 0 / 192	2382 / 30 / 78	6364 / 0 / 249
<i>R</i> ₁ <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) / alle Daten ^a	0.0320 / 0.0562	0.0486 / 0.0854	0.0739 / 0.1444
<i>wR</i> ₂ <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) / alle Daten ^b	0.0719 / 0.0865	0.1101 / 0.1249	0.1506 / 0.1808
Goodness of fit (<i>S</i>) ^c	1.072	1.020	0.999
Restel., max. / min. [e Å ⁻³]	0.476 / -0.554	0.612 / -1.262	1.831 / -1.340
Abs-korrekt., max. / min.	keine	SADABS, 0.0805 / 0.0261	SADABS, 0.0342 / 0.0050

$$^a R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|; \quad ^b wR_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$$

$$^c S = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (n - p)]^{1/2}$$

Tabelle 2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **11**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$ [10 ⁻³ Å ²]
Sn	3545(1)	1700(1)	5487(1)	37(1)
Si	5000	2500	3750	31(1)
C(1)	4405(3)	1911(2)	4266(2)	37(1)
C(2)	3950(3)	2365(3)	4741(2)	42(1)
C(11)	2759(3)	2254(3)	6067(2)	43(1)
C(12)	2962(4)	2882(3)	6403(2)	59(2)
C(13)	2472(5)	3219(4)	6798(3)	81(2)
C(14)	1769(5)	2943(5)	6864(3)	85(2)
C(15)	1559(4)	2333(4)	6532(3)	77(2)
C(16)	2045(3)	1991(3)	6135(3)	53(1)
C(21)	4442(3)	1326(3)	6063(2)	46(1)
C(22)	4959(3)	818(3)	5865(3)	62(2)
C(23)	5510(4)	562(4)	6254(4)	85(2)
C(24)	5543(4)	812(5)	6849(4)	100(3)
C(25)	5052(5)	1323(5)	7056(3)	94(3)
C(26)	4500(3)	1585(4)	6671(3)	64(2)
C(31)	3059(2)	735(3)	5082(2)	38(1)
C(32)	3271(3)	24(3)	5238(3)	63(2)
C(33)	2964(4)	-579(3)	4947(4)	75(2)
C(34)	2426(4)	-492(4)	4507(3)	66(2)
C(35)	2208(4)	203(4)	4359(3)	80(2)
C(36)	2527(3)	808(3)	4630(3)	65(2)

^a $U_{\text{äq}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 3: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **12**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$ [10 ⁻³ Å ²]
Sn(1)	1613(1)	1855(1)	1685(1)	73(1)
Sn(2)	-1474(1)	-5969(1)	226(1)	69(1)
Si	0	-1977(3)	2500	41(1)
C(1)	436(4)	-700(8)	1782(4)	48(2)
C(2)	1108(5)	347(10)	2441(6)	71(2)
C(3)	-828(3)	-3246(8)	1638(5)	49(2)
C(4)	-521(4)	-4461(10)	1107(6)	65(2)
H(11)	1730(30)	780(70)	870(40)	[80]
H(12)	2460(30)	2720(60)	2270(50)	[80]
H(13)	950(30)	3140(50)	1120(40)	[80]
H(14)	-1210(40)	-7160(60)	-430(40)	[80]
H(15)	-2190(30)	-4890(70)	-520(40)	[80]
H(16)	-1900(40)	-6980(60)	810(50)	[80]

Tabelle 4: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **13**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	U_{eq}^a [10 ⁻³ Å ²]
Sn(1)	718(1)	1784(1)	1530(1)	38(1)
Sn(2)	1444(1)	8529(1)	3759(1)	37(1)
Br(1)	1116(1)	1650(2)	913(1)	54(1)
Br(2)	129(1)	-786(2)	1184(1)	57(1)
Br(3)	1433(1)	484(2)	2412(1)	54(1)
Br(4)	1405(1)	7935(2)	4614(1)	46(1)
Br(5)	1163(1)	11535(2)	3704(1)	52(1)
Br(6)	2373(1)	9140(2)	3947(1)	48(1)
Si	0	4959(5)	2500	33(1)
C(1)	417(7)	3632(16)	2303(5)	54(4)
C(2)	224(6)	3371(17)	1716(5)	41(3)
C(3)	475(5)	6249(14)	3120(5)	34(3)
C(4)	812(5)	7477(16)	3003(5)	36(3)
O(1)	1321(4)	4280(10)	1879(4)	47(2)
C(11)	1893(6)	4258(18)	2138(7)	55(4)
C(12)	2053(8)	6040(20)	2115(9)	75(6)
C(13)	1603(7)	6574(18)	1576(8)	66(5)
C(14)	1122(8)	5787(18)	1539(8)	73(6)
O(2)	1807(4)	5663(11)	3918(4)	49(3)
C(21)	2190(6)	5081(17)	4478(6)	47(4)
C(22)	2537(7)	3758(18)	4416(7)	63(5)
C(23)	2534(8)	4330(20)	3886(8)	78(6)
C(24)	1960(7)	5004(18)	3525(6)	51(4)
O(3)	-89(5)	3410(12)	479(4)	61(3)
C(31)	-488(8)	4691(19)	340(6)	67(5)
C(32)	-1003(8)	3908(17)	120(8)	68(5)
C(33)	-918(8)	2163(18)	-44(7)	64(5)
C(34)	-357(8)	2230(20)	40(6)	69(5)

Tabelle 5: Bindungslängen und Atomabstände [Å] von **11**

Sn...Sn ^I	5.988(2)	Sn-C(2)	2.136(4)	C(22)-C(23)	1.379(9)
Sn...Sn ^{II}	8.6059(13)	Si-C(1)	1.875(4)	C(23)-C(24)	1.362(11)
Sn...Sn ^{III}	8.6064(12)	C(1)-C(2)	1.547(6)	C(24)-C(25)	1.355(12)
Sn ^I ...Sn ^{II}	8.6064(12)	C(11)-C(16)	1.380(7)	C(25)-C(26)	1.379(9)
Sn ^I ...Sn ^{III}	8.6059(13)	C(11)-C(12)	1.394(7)	C(31)-C(36)	1.376(7)
Sn ^{II} ...Sn ^{III}	5.988(2)	C(12)-C(13)	1.370(8)	C(31)-C(32)	1.379(7)
Si...Sn	4.7955(8)	C(13)-C(14)	1.368(11)	C(32)-C(33)	1.374(8)
Si...Sn ^I	4.7958(7)	C(14)-C(15)	1.368(10)	C(33)-C(34)	1.365(9)
Sn-C(11)	2.139(5)	C(15)-C(16)	1.370(8)	C(34)-C(35)	1.352(9)
Sn-C(21)	2.149(5)	C(21)-C(22)	1.375(8)	C(35)-C(36)	1.364(8)
Sn-C(31)	2.134(5)	C(21)-C(26)	1.394(8)		

Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen: (^I) $-x + 1, -y + 0.5, z$; (^{II}) $-y + 0.75, x - 0.25, -z + 0.75$; (^{III}) $y + 0.25, -x + 0.75, -z + 0.75$

Tabelle 6: Bindungslängen und Atomabstände [Å] von **12**

Sn(1)····Sn(2)	8.4292(8)	Si····Sn(2)	4.809(2)	Sn(1)-H(11)	1.59(6)
Sn(1)····Sn(1) ^I	7.0078(11)	Sn(1)-C(2)	2.122(7)	Sn(1)-H(12)	1.60(6)
Sn(1)····Sn(2) ^I	8.1953(8)	Sn(2)-C(4)	2.130(7)	Sn(1)-H(13)	1.60(5)
Sn(2)····Sn(1) ^I	8.1953(8)	Si-C(1)	1.887(6)	Sn(2)-H(14)	1.60(6)
Sn(2)····Sn(2) ^I	6.7139(11)	Si-C(3)	1.877(6)	Sn(2)-H(15)	1.61(6)
Sn(1) ^I ····Sn(2) ^I	8.4292(8)	C(1)-C(2)	1.511(10)	Sn(2)-H(16)	1.60(7)
Si····Sn(1)	4.817(2)	C(3)-C(4)	1.528(10)		

Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen: (^I) -x, y, -z + 0.5Tabelle 7: Bindungslängen und Atomabstände [Å] von **13**

Sn(1)····Sn(1) ^I	8.210(2)	Sn(2)-Br(6)	2.488(2)	C(12)-C(13)	1.47(3)
Sn(1)····Sn(2)	7.7020(12)	Sn(1)-O(1)	2.510(9)	C(13)-C(14)	1.47(2)
Sn(1)····Sn(2) ^I	7.9658(13)	Sn(1)····O(3)	2.980(11)	O(2)-C(24)	1.46(2)
Sn(1) ^I ····Sn(2)	7.9658(13)	Sn(2)-O(2)	2.481(9)	O(2)-C(21)	1.47(2)
Sn(1) ^I ····Sn(2) ^I	7.7020(12)	Sn(1)-C(2)	2.145(12)	C(21)-C(22)	1.52(2)
Sn(2)····Sn(2) ^I	7.7384(2)	Sn(2)-C(4)	2.152(12)	C(22)-C(23)	1.53(2)
Si····Sn(1)	4.837(2)	Si-C(1)	1.87(2)	C(23)-C(24)	1.54(2)
Si····Sn(2)	4.822(3)	Si-C(3)	1.889(12)	O(3)-C(34)	1.44(2)
Sn(1)-Br(1)	2.476(2)	C(1)-C(2)	1.45(2)	O(3)-C(31)	1.44(2)
Sn(1)-Br(2)	2.541(2)	C(3)-C(4)	1.52(2)	C(31)-C(32)	1.43(3)
Sn(1)-Br(3)	2.511(2)	O(1)-C(11)	1.42(2)	C(32)-C(33)	1.53(2)
Sn(2)-Br(4)	2.472(2)	O(1)-C(14)	1.47(2)	C(33)-C(34)	1.50(3)
Sn(2)-Br(5)	2.534(2)	C(11)-C(12)	1.52(2)		

Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen: (^I) -x, y, -z + 0.5Tabelle 8: Bindungswinkel und selektierte Torsionswinkel [°] von **11**

C(2)-Sn-C(11)	113.9(2)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6(6)
C(2)-Sn-C(21)	110.8(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.9(7)
C(2)-Sn-C(31)	106.9(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120.5(6)
C(11)-Sn-C(21)	107.8(2)	C(22)-C(21)-C(26)	117.7(5)
C(11)-Sn-C(31)	110.4(2)	C(22)-C(21)-Sn	122.6(4)
C(21)-Sn-C(31)	106.9(2)	C(26)-C(21)-Sn	119.7(4)
C(1)-Si-C(1) ^I	107.2(3)	C(21)-C(22)-C(23)	121.5(7)
C(1)-Si-C(1) ^{II}	110.61(14)	C(24)-C(23)-C(22)	119.5(7)
C(1)-Si-C(1) ^{III}	110.63(14)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(7)
C(1) ^I -Si-C(1) ^{II}	110.63(14)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(8)
C(1) ^I -Si-C(1) ^{III}	110.61(14)	C(25)-C(26)-C(21)	120.4(7)
C(1) ^{II} -Si-C(1) ^{III}	107.2(3)	C(36)-C(31)-C(32)	117.1(5)
C(2)-C(1)-Si	113.4(3)	C(36)-C(31)-Sn	119.9(4)
C(1)-C(2)-Sn	112.5(3)	C(32)-C(31)-Sn	123.0(4)
C(16)-C(11)-C(12)	118.0(5)	C(33)-C(32)-C(31)	120.8(6)
C(16)-C(11)-Sn	121.3(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.8(6)
C(12)-C(11)-Sn	120.7(4)	C(35)-C(34)-C(33)	118.6(6)
C(13)-C(12)-C(11)	120.9(6)	C(34)-C(35)-C(36)	121.1(6)
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(7)	C(35)-C(36)-C(31)	121.4(5)
Si-C(1)-C(2)-Sn	-162.5(2)		

Tabelle 9: Bindungswinkel und selektierte Torsionswinkel [°] von **12**

C(1)-Si-C(3)	110.2(3)	C(2)-Sn(1)-H(13)	109(2)
C(1)-Si-C(1) ^l	108.6(4)	C(4)-Sn(2)-H(14)	114(2)
C(3)-Si-C(1) ^l	109.6(3)	C(4)-Sn(2)-H(15)	107(2)
C(3)-Si-C(3) ^l	108.7(4)	C(4)-Sn(2)-H(16)	116(2)
C(2)-C(1)-Si	112.4(4)	H(11)-Sn(1)-H(12)	108(3)
C(4)-C(3)-Si	113.9(4)	H(11)-Sn(1)-H(13)	107(3)
C(1)-C(2)-Sn(1)	114.7(5)	H(12)-Sn(1)-H(13)	108(3)
C(3)-C(4)-Sn(2)	112.0(4)	H(14)-Sn(2)-H(15)	107(3)
C(2)-Sn(1)-H(11)	104(2)	H(14)-Sn(2)-H(16)	106(3)
C(2)-Sn(1)-H(12)	120(2)	H(15)-Sn(2)-H(16)	106(3)
Si-C(1)-C(2)-Sn(1)	-178.8(4)	Si-C(3)-C(4)-Sn(2)	175.7(3)

Tabelle 10: Bindungswinkel und selektierte Torsionswinkel [°] von **13**

Br(1)-Sn(1)-Br(2)	98.49(6)	C(1)-Si-C(3)	107.7(7)
Br(1)-Sn(1)-Br(3)	102.92(7)	C(1)-Si-C(3) ^l	109.0(6)
Br(2)-Sn(1)-Br(3)	95.50(6)	C(3)-Si-C(3) ^l	113.2(7)
Br(4)-Sn(2)-Br(5)	94.62(6)	C(2)-C(1)-Si	117.8(11)
Br(4)-Sn(2)-Br(6)	112.67(6)	C(4)-C(3)-Si	114.2(8)
Br(5)-Sn(2)-Br(6)	95.56(6)	C(1)-C(2)-Sn(1)	115.1(10)
C(2)-Sn(1)-Br(1)	140.4(4)	C(3)-C(4)-Sn(2)	111.3(8)
C(2)-Sn(1)-Br(2)	100.7(4)	C(11)-O(1)-Sn(1)	125.6(8)
C(2)-Sn(1)-Br(3)	109.3(4)	C(14)-O(1)-Sn(1)	116.2(9)
C(4)-Sn(2)-Br(4)	116.3(3)	C(24)-O(2)-Sn(2)	117.4(8)
C(4)-Sn(2)-Br(5)	103.3(4)	C(21)-O(2)-Sn(2)	120.9(7)
C(4)-Sn(2)-Br(6)	125.3(4)	C(11)-O(1)-C(14)	108.5(12)
O(1)-Sn(1)-Br(1)	80.8(2)	O(1)-C(11)-C(12)	105.2(12)
O(1)-Sn(1)-Br(2)	178.6(2)	O(1)-C(14)-C(13)	105(2)
O(1)-Sn(1)-Br(3)	83.5(2)	C(13)-C(12)-C(11)	100.9(13)
O(3)-Sn(1)-Br(1)	75.1(3)	C(14)-C(13)-C(12)	105.3(14)
O(3)-Sn(1)-Br(2)	86.6(2)	C(24)-O(2)-C(21)	109.3(11)
O(3)-Sn(1)-Br(3)	177.3(3)	O(2)-C(21)-C(22)	107.0(12)
O(2)-Sn(2)-Br(4)	82.1(2)	O(2)-C(24)-C(23)	105.0(12)
O(2)-Sn(2)-Br(5)	173.5(2)	C(21)-C(22)-C(23)	101.5(13)
O(2)-Sn(2)-Br(6)	80.7(3)	C(22)-C(23)-C(24)	103(2)
O(1)-Sn(1)-O(3)	94.4(3)	C(34)-O(3)-C(31)	103.3(12)
C(2)-Sn(1)-O(1)	80.6(5)	O(3)-C(31)-C(32)	107.9(13)
C(2)-Sn(1)-O(3)	71.8(4)	O(3)-C(34)-C(33)	103.6(13)
C(4)-Sn(2)-O(2)	83.2(4)	C(31)-C(32)-C(33)	105(2)
C(1)-Si-C(1) ^l	110.2(10)	C(34)-C(33)-C(32)	104(2)
Si-C(1)-C(2)-Sn(1)	-178.5(7)	Si-C(3)-C(4)-Sn(2)	-168.7(6)

Tabelle 11: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^{-3}\AA^2] von **11**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn	40(1)	42(1)	30(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
Si	35(1)	35(1)	23(1)	0	0	0
C(1)	41(2)	38(2)	31(2)	2(2)	6(2)	-4(2)
C(2)	50(3)	40(3)	38(3)	6(2)	12(2)	1(2)
C(11)	51(3)	47(3)	33(3)	6(2)	7(2)	4(2)
C(12)	86(4)	46(3)	46(3)	0(3)	5(3)	-2(3)
C(13)	127(6)	62(4)	53(4)	-6(3)	14(4)	31(4)
C(14)	109(6)	97(5)	49(4)	15(4)	32(4)	57(5)
C(15)	61(4)	96(5)	74(4)	20(4)	29(4)	27(4)
C(16)	46(3)	63(3)	51(3)	4(3)	8(3)	6(3)
C(21)	40(3)	53(3)	44(3)	15(2)	1(2)	-11(2)
C(22)	52(3)	66(4)	69(4)	16(3)	-3(3)	4(3)
C(23)	57(4)	85(5)	113(6)	38(5)	-5(4)	2(4)
C(24)	62(4)	120(7)	119(8)	71(6)	-42(5)	-26(5)
C(25)	92(6)	126(7)	64(4)	34(5)	-41(4)	-37(5)
C(26)	61(4)	81(4)	51(3)	12(3)	-14(3)	-19(3)
C(31)	39(3)	44(3)	33(2)	3(2)	4(2)	-1(2)
C(32)	58(3)	45(3)	85(4)	12(3)	-22(3)	-3(3)
C(33)	68(4)	37(3)	120(6)	3(3)	4(4)	1(3)
C(34)	86(4)	64(4)	49(3)	-11(3)	10(3)	-27(3)
C(35)	109(5)	69(4)	61(4)	14(3)	-44(4)	-32(4)
C(36)	77(4)	48(3)	68(4)	13(3)	-31(3)	-11(3)

Tabelle 12: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^{-3}\AA^2] von **12**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	71(1)	76(1)	88(1)	13(1)	47(1)	-9(1)
Sn(2)	65(1)	72(1)	67(1)	-20(1)	23(1)	-23(1)
Si	30(1)	51(1)	40(1)	0	11(1)	0
C(1)	49(3)	56(4)	39(3)	-5(3)	18(3)	-3(3)
C(2)	73(5)	77(6)	58(4)	11(4)	22(4)	-28(4)
C(3)	27(3)	62(4)	51(4)	-1(3)	9(3)	2(3)
C(4)	45(4)	72(5)	77(5)	-30(4)	21(4)	-14(3)

Tabelle 13: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^{-3}\AA^2] von **13**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	47(1)	32(1)	44(1)	1(1)	29(1)	3(1)
Sn(2)	39(1)	31(1)	38(1)	1(1)	17(1)	−4(1)
Br(1)	64(1)	55(1)	62(1)	1(1)	46(1)	5(1)
Br(2)	68(1)	39(1)	68(1)	−2(1)	37(1)	−6(1)
Br(3)	59(1)	48(1)	57(1)	14(1)	29(1)	7(1)
Br(4)	56(1)	39(1)	44(1)	4(1)	26(1)	0(1)
Br(5)	58(1)	38(1)	64(1)	10(1)	33(1)	7(1)
Br(6)	45(1)	38(1)	60(1)	2(1)	26(1)	−4(1)
Si	44(3)	26(2)	31(2)	0	21(2)	0
C(1)	85(13)	38(7)	39(7)	−4(6)	30(8)	17(8)
C(2)	46(9)	52(7)	43(7)	−1(6)	36(7)	9(7)
C(3)	36(8)	34(6)	31(6)	6(5)	16(6)	2(6)
C(4)	24(7)	50(7)	29(6)	4(5)	11(5)	−3(6)
O(1)	44(6)	30(4)	68(6)	16(4)	30(5)	8(5)
C(11)	37(9)	51(8)	68(10)	5(7)	19(8)	4(8)
C(12)	55(12)	57(10)	124(17)	−20(11)	52(13)	−20(9)
C(13)	68(13)	37(8)	107(14)	13(8)	53(12)	−4(9)
C(14)	82(15)	33(7)	94(13)	19(8)	36(12)	1(9)
O(2)	63(7)	34(5)	54(6)	−3(4)	32(6)	−1(5)
C(21)	39(9)	46(8)	47(8)	6(6)	14(7)	6(7)
C(22)	41(10)	45(8)	89(12)	−15(8)	22(9)	9(8)
C(23)	85(16)	58(10)	109(15)	−17(10)	62(13)	9(11)
C(24)	64(12)	49(8)	53(9)	−12(7)	38(9)	−1(8)
O(3)	70(8)	55(6)	58(6)	−6(5)	30(6)	18(6)
C(31)	83(14)	49(9)	46(9)	−9(7)	16(9)	8(10)
C(32)	74(14)	35(7)	86(12)	−12(8)	32(11)	12(8)
C(33)	77(14)	41(8)	71(11)	0(7)	35(10)	7(9)
C(34)	87(15)	86(12)	42(8)	−18(8)	39(9)	5(11)

4.3. Strukturmerkmale der zweikernigen Organozinnverbindungen $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{SnPh}_3$ (**14**) und $\text{Br}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{SnBr}_3$ (**15**) mit Brückenliganden

4.3.1. Diskussion der Einkristallstrukturen von **14** und **15**

Bei der Hydrostannierung von Tetraalkenylverbindungen entstehen aus den dendritischen Baueinheiten (Brücken- und Verzweigungseinheiten) bei erhöhten Temperaturen (60 bis 100 °C) mit AIBN oder Speier-Katalysator [55] in der Regel zweikernige Organozinnverbindungen und nicht die erwarteten Organozinndendrimere. Die zweikernigen Bis(triphenylstannyl)verbindungen, $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_n\text{SnPh}_3$ ($n = 2, 4$), werden durch Hydrostannierung von Alkenyltriphenylstannan gebildet. Dieses könnte wie in Kap. 4.1.3. erwähnt, sowohl durch eine β -Hydrideliminierung als auch durch die Übertragung einer Alkenylgruppe auf ein Triphenylzinnradikal entstehen.

Die Verbindung 1,2-Bis(triphenylstannyl)ethan, $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{SnPh}_3$, (**14**) kristallisiert aus einer gesättigten n-Hexanlösung bei -28 °C. Für einen prismatischen, farblosen Einkristall von **14** wurde die triklone Raumgruppe $P\bar{1}$ bestimmt. In der asymmetrischen Einheit der Einkristallstruktur befinden sich 1.5 kristallographisch unabhängige Moleküle, da ein Molekül auf einem Inversionszentrum liegt (Abb. 26). Alle Atome von **14** besetzen allgemeine Lagen (x, y, z) ($2i$).

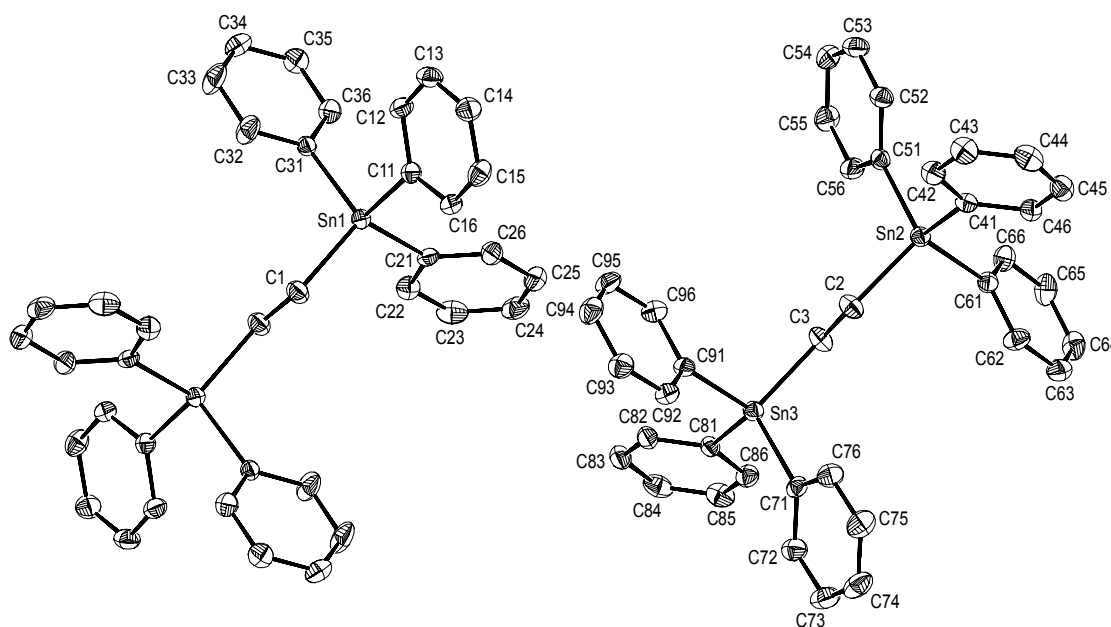


Abb. 26: Die Einkristallstruktur von 1,4-Bis(triphenylstannyl)ethan (**14**) (ZORTEP, Schwingungsellipsoide, 30 %)

Da es sich bei der Verbindung 1,4-Bis(tribromostannyl)butan, $\text{Br}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{SnBr}_3$, (**15**) um eine zweikernige Organozinnverbindung nach dem gleichen Aufbauschema handelt wie Verbindung **14**, sollen die Einkristallstrukturen von **14** und **15** zum besseren Vergleich gemeinsam in diesem Kapitel behandelt werden.

Die bromierte Verbindung **15** bildet sich durch Umsetzung von 1,4-Bis(triphenylstannyl)butan mit Br_2 in CCl_4 . Obgleich die Zinnatome in **15** kein sterisch anspruchsvolles Dendrimerrückgrat besitzen, werden dennoch ausschließlich die aromatischen Phenylgruppen ausgetauscht und nicht die $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindungen zu den aliphatischen Brücken-C-Atomen (C1 und C1^{I}) gespalten. Diese sind dem reaktiven Br_2 jedoch stärker ausgesetzt als in dem Organozinndendrimer **11**. Folglich spielen für die Selektivität der Substitution der Phenylgruppen mit Br_2 nicht sterische Faktoren eine Rolle, sondern die Empfindlichkeit der $\text{Sn}-\text{Ph}$ -Bindung gegenüber der Bromierung.

Kristalle von $\text{Br}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{SnBr}_3$ (**15**) sind bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ in einer gesättigten Lösung von CCl_4 gewachsen. Systematische Auslöschungen der gemessenen Reflexe eines selektierten hellgelben Einkristalls von **15** deuteten auf die orthorhombische Raumgruppe *Pbca*. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes kristallographisch unabhängiges Molekül von **15** (Abb. 27). Alle Atome der Verbindung **15** besetzen allgemeine Lagen (*x*, *y*, *z*) (*8c*).

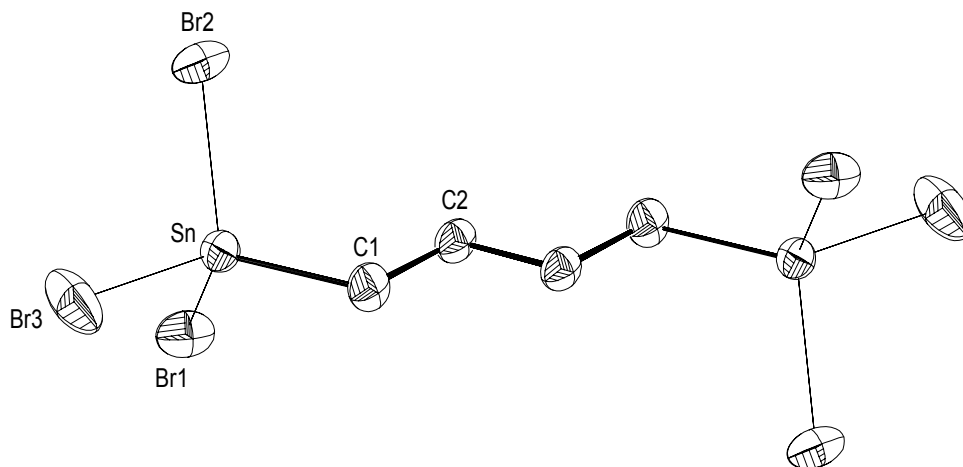


Abb. 27: Einkristallstruktur von 1,4-Bis(tribromostannyl)butan (**15**) (ZORTEP, Schwingungsellipsoide, 40 %)

Die $\text{Sn}-\text{Br}$ -Bindungslängen in **15** liegen zwischen $2.4471(10)\text{ \AA}$ und $2.4599(10)\text{ \AA}$. Somit sind die $\text{Sn}-\text{Br}$ -Bindungen um durchschnittlich 0.05 \AA kürzer als die $\text{Sn}-\text{Br}$ -Bindungen im Bromdendrimer **13**, die von $2.472(2)\text{ \AA}$ bis $2.541(2)\text{ \AA}$ variieren. Ebenso ist die $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung in **15** mit $2.109(7)\text{ \AA}$ um durchschnittlich etwa 0.04 \AA kürzer als in **13** (im Mittel $2.149(12)\text{ \AA}$). Der Grund dafür liegt darin, dass an die Zinnatome des Bromdrimers **13** ein bis zwei THF-Moleküle koordinieren, wohingegen die Verbindung **15** lösungsmittelfrei ist.

Die zusätzlichen THF-Liganden beanspruchen Platz in der Koordinationsumgebung der Zinnatome und verlängern die Sn–Br-Bindungen möglicherweise leicht.

Die Sn–C-Bindungen mit 2.144(6) Å, 2.151(6) Å und 2.166(6) Å in der Alkylbrücke von **14** befinden sich in der Nähe des berechneten Kovalenzabstandes von Zinn und Kohlenstoff (Abb. 28). Die van-der-Waals-Radien (Kovalenzradien) von Zinn, Brom und Kohlenstoff betragen 2.10 Å (1.40 Å), 1.85 Å (1.11 Å) [95] und 1.70 Å (0.77 Å) [82].

In der Struktur von **15** beträgt die Summe der Br–Sn–Br-Winkel 315.35° (104.34(3)° bis 106.09(4)°) und ist größer als die entsprechenden Winkelsummen in **13** (296.9° und 302.9°).

Alle Sn–C–C–C-, C–C–C–C- (**15**) und Sn–C–C–Sn- (**14**) Torsionswinkel bezüglich der Brückeneinheiten liegen im Gegensatz zu denen der Phenylndendrimerstruktur **11** mit G1-Rückgrat (–162.5°) in dem schmalen, fast idealen Bereich von 178.7(3)° bis 180°.

Die C–C–Sn-Winkel der Brückeneinheiten in **14** sind mit Werten zwischen 114.1(4)° und 114.7(6)° größer als der ideale Tetraederwinkel (109.47°) und wegen der kürzeren Ethylbrücken ebenfalls größer als in **15** mit einer Butylbrücke und Parametern von 112.3(5)° (Abb. 29). Der durchschnittliche C–C–C-Winkel in den Phenylringen beträgt 120.0° (**14**).

In der ringförmigen, zweikernigen Organozinnverbindung 1,1,6,6-Tetra-phenyl-1,6-distannacyclodekan [96] ist die Sn–C-Bindung im Mittel 2.15 Å lang. Das entspricht den in **14** gefundenen Werten.

Die Elementarzelle von **14** enthält drei zweikernige Moleküle, von denen eines auf einem Inversionszentrum liegt (Abb. 30). Die Abstände zu benachbarten Molekülen entsprechen normalen van-der-Waals-Kontakten.

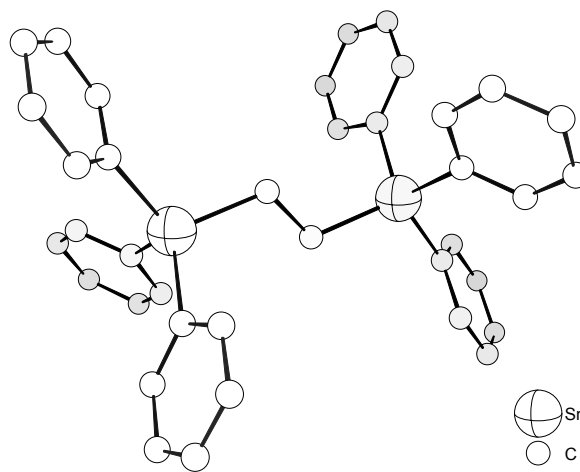


Abb. 28: Einkristallstruktur von **14** (DIAMOND)

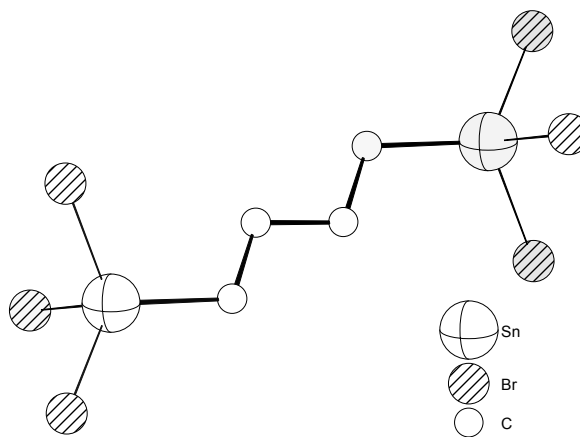


Abb. 29: Einkristallstruktur von **15** (DIAMOND)

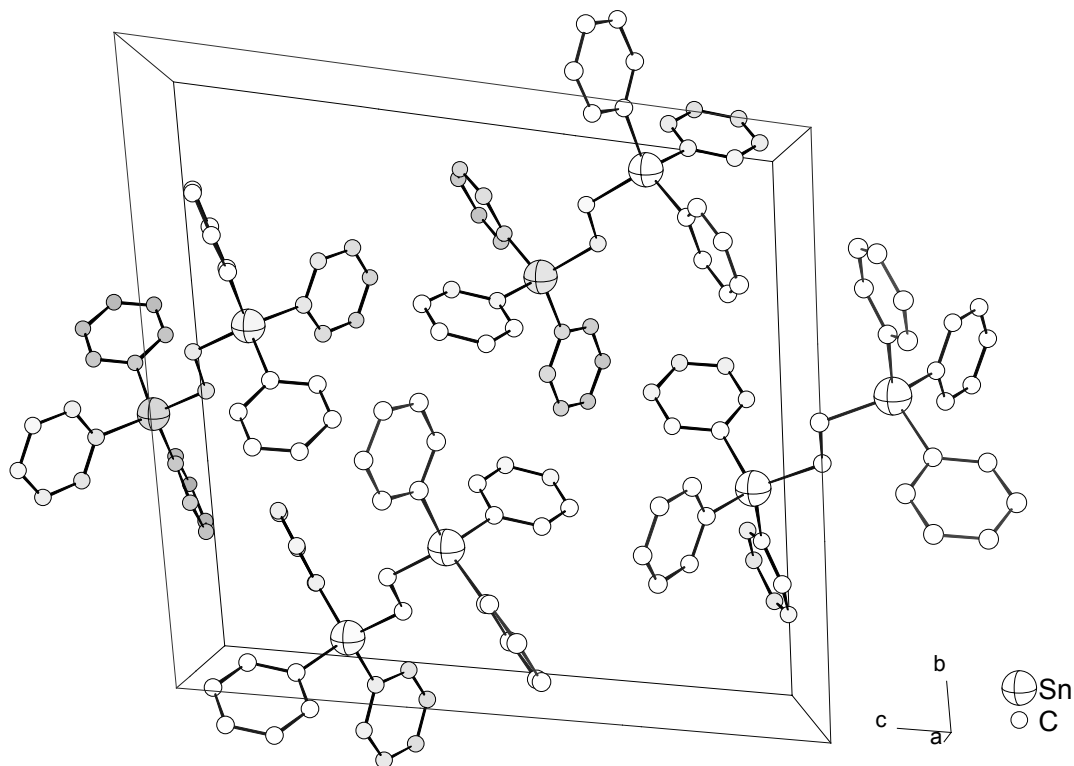


Abb. 30: Elementarzelle von **14** mit Blickrichtung entlang der *a*-Achse des Einkristalls (DIAMOND)

In der Elementarzelle von **15** befindet sich ein zentral angeordnetes Molekül der Organozinnverbindung ungefähr senkrecht stehend im Mittelpunkt einer Ebene, die aus sechs weiteren Molekülen von **15** gebildet wird. Das zentrale Molekül liegt annähernd auf einer nicht-kristallographischen sechszähligen Inversionsdrehachse (Abb. 31).

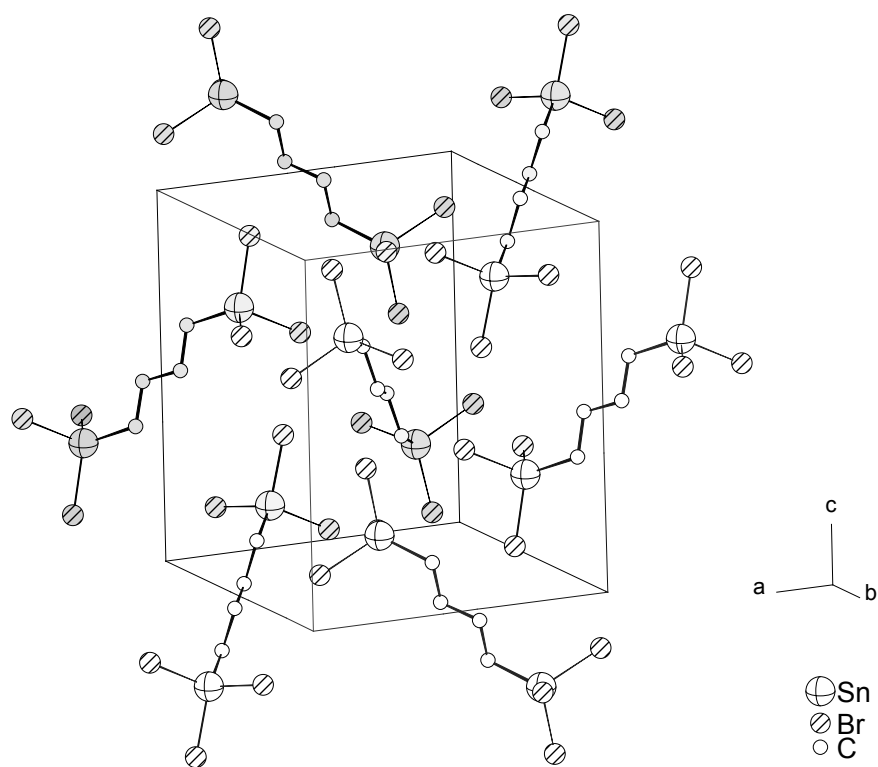


Abb. 31: Die orthorhombische Elementarzelle von **15** (DIAMOND)

4.3.2. Einkristallröntgenstrukturanalysen von **14** und **15**

Farblose Kristalle der Verbindung $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{SnPh}_3$ (**14**) und hellgelbe Kristalle von $\text{Br}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{SnBr}_3$ (**15**) entstanden bei Abkühlung gesättigter Toluol- (**14**) beziehungsweise THF-Lösungen (**15**) auf -28°C . Ausgesuchte Einkristalle der Verbindungen wurden auf einem Enraf-Nonius CAD-4 (ω -2 θ -Scan) (**14**) und einem Siemens SMART CCD Diffraktometer (ω -Scan) (**15**) röntgenologisch untersucht. (MoK_α -Strahlung: 0.71069 \AA (CAD-4), 0.71073 \AA (SMART CCD), Graphitmonochromatoren). Die Zellparameter wurden anhand von 25 unterschiedlichen Reflexen im Bereich $13^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$ (**14**) und 8192 Reflexen im Bereich $6^\circ < 2\theta < 55^\circ$ (**15**) bestimmt. Die Gitterkonstanten der triklinen Elementarzelle von **14** sind: $a = 7.9166(12)\text{ \AA}$, $b = 17.148(4)\text{ \AA}$, $c = 18.279(5)\text{ \AA}$, $\alpha = 78.86(2)^\circ$, $\beta = 80.09(2)^\circ$, $\gamma = 80.83(2)^\circ$ und $V = 2378.0(9)\text{ \AA}^3$. Für den orthorhombischen Einkristall von **15** wurde eine Elementarzelle mit den folgenden Parametern bestimmt: $a = 10.9323(2)\text{ \AA}$, $b = 11.6211(2)\text{ \AA}$, $c = 12.7962(3)\text{ \AA}$ und $V = 1625.70(6)\text{ \AA}^3$. An den Intensitäten des Rohdatensatzes wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt [67].

Systematische Auslöschungen der Strukturamplituden deuteten bei **14** auf die triklone Raumgruppe $P\bar{1}$. Ein erstes Strukturmodell wurde durch den Einsatz Direkter Methoden (SHELXS-86) [70] (**14**) ermittelt. Durch die sukzessive Berechnung von Differenz-Fouriersynthesen (SHELXL-93) [72] (**14**) wurden die Positionen der im Strukturmodell noch fehlenden Nichtwasserstoffatome gefunden. Die Strukturlösung von **15** geschah nach Bestimmung der Raumgruppe, $Pbca$, ebenfalls mittels Direkter Methoden (SHELXS-97) [71] in Kombination mit der Berechnung von Differenz-Fouriersynthesen (SHELXL-97) [73]. Kleinste-Fehlerquadrat Verfeinerung wurde unter Minimierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, $a = 0.0776$, $b = 2.288$ (**14**), $a = 0.04$, $b = 0$ (**15**) und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ durchgeführt. Der Datensatz von **15** wurde der empirischen Absorptionskorrektur SADABS [68b] unterzogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen ($\text{C-H} = 0.96\text{ \AA}$) mit festgelegten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{iso} = 0.08\text{ \AA}^2$) berechnet. Die Residualwerte nach der Strukturbestimmung von **14** waren $R_1 = 0.0443$ und $wR_2 = 0.1098$ anhand von 541 verfeinerten Parametern und 6371 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$. Für die Strukturlösung von **15** wurden die folgenden R-Werte ermittelt: $R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0917$ anhand von 55 Parametern und 1333 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$. Als Atomstreu Faktoren für die Strukturbestimmung von **14** wurden Literaturwerte verwendet [92].

Zur Berechnung der geometrischen Aspekte der Strukturen von **14** und **15** wurde das Programm PLATON [76] herangezogen, selektierte Parameter wurden tabelliert (CIFTAB) [93], (TABELLE) [94] und ORTEP-Darstellungen angefertigt (ZORTEP) [77]. Die wichtigsten Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 14 zusammengestellt. Die im Folgenden aufgeführten Tabellen enthalten die Atomkoordinaten, Bindungslängen und Atomabstände des Strukturmodells, selektierte Bindungs- und Torsionswinkel, sowie isotrope und anisotrope Temperaturfaktoren.

Tabelle 14: Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung

Verbindung (Messbezeichnung)	14 (stm8)	15 (stm55)
Summenformel	C ₅₇ H ₅₁ Sn ₃	C ₄ H ₈ Br ₆ Sn ₂
Molmasse [g/mol]	1092.1	772.9
Kristalldimensionen [mm]	0.39 x 0.27 x 0.09	0.60 x 0.50 x 0.40
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	7.9166(12)	10.9323(2)
<i>b</i> [Å]	17.148(4)	11.6211(2)
<i>c</i> [Å]	18.279(5)	12.7962(3)
α [°]	78.86(2)	90
β [°]	80.09(2)	90
γ [°]	80.83(2)	90
Zellvolumen [Å ³]	2378.0(9)	1625.70(6)
<i>Z</i> (Formeleinheiten)	2	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.525	3.158
<i>F</i> (000)	1086	1368
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.599	17.782
Diffraktometer	CAD-4	SMART CCD
Messtemperatur [K]	193(2)	173(2)
Messbereich [°]	2 ≤ 2 θ ≤ 50	6 ≤ 2 θ ≤ 55
Apertur [mm]	2.20	-
Scanwinkel [°]	0.81 + 0.35 tan θ	-
gemessene / unabhng. Reflexe	9147 / 8298 (<i>R</i> _{int} = 0.0283)	11441 / 1868 (<i>R</i> _{int} = 0.1094)
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	6371	1333
Indexbereich	<i>h</i> = 0 → 9, <i>k</i> = -20 → 20, <i>l</i> = -21 → 21	<i>h</i> = -14 → 12, <i>k</i> = -14 → 15, <i>l</i> = -16 → 16
Daten / Restraints / Parameter	8266 / 0 / 541	1868 / 0 / 55
<i>R</i> ₁ <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) / alle Daten ^a	0.0443 / 0.0703	0.0435 / 0.0683
<i>wR</i> ₂ <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) / alle Daten ^b	0.1098 / 0.1449	0.0917 / 0.1004
Goodness of fit (<i>S</i>) ^c	1.039	1.009
Restel-dichte, max. / min. [e Å ⁻³]	1.112 / -1.847	1.299 / -1.115
Absorptionskorrekt., max. / min.	keine	SADABS, 0.0391 / 0.0061

$$^a R_1 = \sum (|F_O| - |F_C|) / \sum |F_O|; \quad ^b wR_2 = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / \sum w|F_O|^2]^{1/2}$$

$$^c S = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / (n - p)]^{1/2}$$

Tabelle 15: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **14**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	U_{eq}^{a} [10 ⁻³ Å ²]
Sn(1)	8094(1)	4103(1)	988(1)	32(1)
Sn(2)	11094(1)	-2630(1)	4133(1)	32(1)
Sn(3)	14908(1)	-716(1)	2362(1)	33(1)
C(1)	9545(8)	4659(4)	-43(3)	42(1)
C(2)	12482(8)	-1968(4)	3156(3)	43(2)
C(3)	13474(9)	-1360(4)	3331(3)	44(2)
C(11)	6734(7)	3178(3)	813(3)	33(1)
C(12)	4929(8)	3271(4)	947(3)	41(1)
C(13)	4006(8)	2722(4)	813(4)	47(2)
C(14)	4837(8)	2053(4)	531(4)	48(2)
C(15)	6614(9)	1936(4)	400(4)	47(2)
C(16)	7560(8)	2495(4)	549(4)	40(1)
C(21)	9742(7)	3602(3)	1826(3)	33(1)
C(22)	10730(8)	4081(4)	2066(4)	43(2)
C(23)	11788(9)	3745(5)	2607(4)	54(2)
C(24)	11910(8)	2938(5)	2896(4)	52(2)
C(25)	10976(9)	2467(4)	2664(4)	50(2)
C(26)	9883(8)	2794(4)	2124(3)	41(1)
C(31)	6141(7)	4997(3)	1394(3)	31(1)
C(32)	5320(10)	5589(4)	896(4)	56(2)
C(33)	3948(10)	6135(5)	1159(4)	64(2)
C(34)	3423(8)	6104(4)	1911(4)	48(2)
C(35)	4232(9)	5530(4)	2421(4)	47(2)
C(36)	5589(8)	4978(4)	2157(3)	41(1)
C(41)	10006(7)	-3550(3)	3812(3)	33(1)
C(42)	8823(8)	-3373(4)	3299(3)	44(2)
C(43)	8116(9)	-3983(4)	3100(4)	51(2)
C(44)	8592(9)	-4770(4)	3414(4)	54(2)
C(45)	9770(9)	-4958(4)	3909(4)	49(2)
C(46)	10474(8)	-4350(4)	4110(3)	40(1)
C(51)	9131(7)	-1871(3)	4713(3)	33(1)
C(52)	7387(8)	-1968(4)	4784(3)	40(1)
C(53)	6118(8)	-1477(4)	5170(4)	49(2)
C(54)	6543(9)	-877(4)	5488(4)	48(2)
C(55)	8265(9)	-782(4)	5420(4)	49(2)
C(56)	9534(8)	-1267(4)	5036(4)	46(2)
C(61)	12913(7)	-3171(3)	4880(3)	34(1)
C(62)	14448(8)	-3632(4)	4621(4)	46(2)
C(63)	15650(9)	-3971(4)	5089(4)	51(2)
C(64)	15369(9)	-3855(4)	5822(4)	52(2)
C(65)	13865(10)	-3395(4)	6098(4)	52(2)
C(66)	12652(9)	-3075(4)	5631(4)	43(2)
C(71)	16859(7)	-1512(4)	1817(3)	36(1)
C(72)	18603(8)	-1411(4)	1713(4)	47(2)
C(73)	19859(9)	-1947(5)	1395(4)	58(2)
C(74)	19410(10)	-2589(5)	1155(4)	61(2)
C(75)	17702(10)	-2699(4)	1245(4)	58(2)
C(76)	16438(9)	-2160(4)	1571(4)	48(2)
C(81)	16063(7)	174(3)	2703(3)	32(1)
C(82)	15594(8)	978(4)	2472(3)	40(1)
C(83)	16266(9)	1556(4)	2736(4)	47(2)
C(84)	17422(9)	1312(4)	3247(4)	52(2)
C(85)	17902(9)	515(5)	3483(4)	50(2)
C(86)	17242(8)	-60(4)	3223(3)	40(1)

Fortsetzung

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$ [10 ⁻³ Å ²]
C(91)	13134(7)	-159(3)	1595(3)	36(1)
C(92)	13462(8)	-242(4)	837(3)	40(1)
C(93)	12329(9)	144(4)	350(4)	49(2)
C(94)	10842(9)	621(4)	608(4)	51(2)
C(95)	10474(8)	701(4)	1348(4)	54(2)
C(96)	11624(8)	316(4)	1843(4)	47(2)

^a $U_{\text{äq}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 16: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **15**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$ [10 ⁻³ Å ²]
Sn	8105(1)	1595(1)	6936(1)	30(1)
Br(1)	6095(1)	1672(1)	6075(1)	44(1)
Br(2)	8993(1)	3508(1)	6626(1)	48(1)
Br(3)	7648(1)	1505(1)	8807(1)	64(1)
C(1)	9235(7)	277(6)	6343(6)	35(2)
C(2)	9595(6)	485(6)	5198(5)	31(2)

Tabelle 17: Bindungslängen und Atomabstände [Å] von **14**

Sn(1)-C(1)	2.166(6)	C(23)-C(24)	1.377(10)	C(62)-C(63)	1.373(9)
Sn(1)-C(11)	2.154(6)	C(24)-C(25)	1.346(10)	C(63)-C(64)	1.367(10)
Sn(1)-C(21)	2.148(6)	C(25)-C(26)	1.401(9)	C(64)-C(65)	1.393(10)
Sn(1)-C(31)	2.141(6)	C(31)-C(36)	1.384(8)	C(65)-C(66)	1.373(9)
Sn(2)-C(2)	2.151(6)	C(31)-C(32)	1.385(8)	C(71)-C(76)	1.382(9)
Sn(2)-C(41)	2.131(6)	C(32)-C(33)	1.399(9)	C(71)-C(72)	1.395(9)
Sn(2)-C(51)	2.134(6)	C(33)-C(34)	1.359(10)	C(72)-C(73)	1.375(9)
Sn(2)-C(61)	2.135(6)	C(34)-C(35)	1.378(9)	C(73)-C(74)	1.376(11)
Sn(3)-C(3)	2.144(6)	C(35)-C(36)	1.399(9)	C(74)-C(75)	1.373(11)
Sn(3)-C(71)	2.137(6)	C(41)-C(46)	1.391(8)	C(75)-C(76)	1.387(9)
Sn(3)-C(81)	2.135(5)	C(41)-C(42)	1.396(8)	C(81)-C(82)	1.372(8)
Sn(3)-C(91)	2.140(6)	C(42)-C(43)	1.393(9)	C(81)-C(86)	1.405(8)
C(1)-C(1) [†]	1.512(12)	C(43)-C(44)	1.380(10)	C(82)-C(83)	1.394(9)
C(2)-C(3)	1.512(8)	C(44)-C(45)	1.369(10)	C(83)-C(84)	1.381(10)
C(11)-C(16)	1.378(8)	C(45)-C(46)	1.391(9)	C(84)-C(85)	1.364(10)
C(11)-C(12)	1.397(8)	C(51)-C(56)	1.390(8)	C(85)-C(86)	1.380(9)
C(12)-C(13)	1.360(9)	C(51)-C(52)	1.398(8)	C(91)-C(92)	1.395(8)
C(13)-C(14)	1.374(9)	C(52)-C(53)	1.390(9)	C(91)-C(96)	1.395(8)
C(14)-C(15)	1.375(9)	C(53)-C(54)	1.385(9)	C(92)-C(93)	1.377(9)
C(15)-C(16)	1.397(9)	C(54)-C(55)	1.380(9)	C(93)-C(94)	1.389(9)
C(21)-C(26)	1.382(8)	C(55)-C(56)	1.382(9)	C(94)-C(95)	1.363(10)
C(21)-C(22)	1.392(8)	C(61)-C(66)	1.390(8)	C(95)-C(96)	1.394(10)
C(22)-C(23)	1.386(10)	C(61)-C(62)	1.402(8)		

Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen: ([†]) $-x + 2, -y + 1, -z$

Tabelle 18: Bindungslängen und Atomabstände [Å] von **15**

Sn-Br(1)	2.4599(10)	Sn-Br(3)	2.4471(10)	C(1)-C(2)	1.536(10)
Sn-Br(2)	2.4587(10)	Sn-C(1)	2.109(7)	C(2)-C(2) ¹	1.522(13)

Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen: (¹) $-x + 2, -y, -z + 1$

Tabelle 19: Bindungswinkel und selektierte Torsionswinkel [°] von **14**

C(31)-Sn(1)-C(21)	110.0(2)	C(42)-C(41)-Sn(2)	121.6(5)
C(31)-Sn(1)-C(11)	105.8(2)	C(43)-C(42)-C(41)	120.7(6)
C(21)-Sn(1)-C(11)	108.7(2)	C(44)-C(43)-C(42)	119.6(6)
C(31)-Sn(1)-C(1)	108.1(2)	C(45)-C(44)-C(43)	120.7(6)
C(21)-Sn(1)-C(1)	111.3(2)	C(44)-C(45)-C(46)	119.8(7)
C(11)-Sn(1)-C(1)	112.7(2)	C(41)-C(46)-C(45)	121.0(6)
C(41)-Sn(2)-C(51)	110.6(2)	C(56)-C(51)-C(52)	117.5(5)
C(41)-Sn(2)-C(61)	108.9(2)	C(56)-C(51)-Sn(2)	121.5(4)
C(51)-Sn(2)-C(61)	108.2(2)	C(52)-C(51)-Sn(2)	121.0(4)
C(41)-Sn(2)-C(2)	109.8(2)	C(53)-C(52)-C(51)	120.6(6)
C(51)-Sn(2)-C(2)	111.9(2)	C(54)-C(53)-C(52)	121.1(6)
C(61)-Sn(2)-C(2)	107.4(2)	C(55)-C(54)-C(53)	118.4(6)
C(81)-Sn(3)-C(71)	110.1(2)	C(54)-C(55)-C(56)	120.8(6)
C(81)-Sn(3)-C(91)	110.1(2)	C(55)-C(56)-C(51)	121.5(6)
C(71)-Sn(3)-C(91)	108.9(2)	C(66)-C(61)-C(62)	117.3(6)
C(81)-Sn(3)-C(3)	109.2(2)	C(66)-C(61)-Sn(2)	122.1(4)
C(71)-Sn(3)-C(3)	110.8(2)	C(62)-C(61)-Sn(2)	120.5(4)
C(91)-Sn(3)-C(3)	107.7(2)	C(63)-C(62)-C(61)	121.4(6)
C(1) ¹ -C(1)-Sn(1)	114.7(6)	C(64)-C(63)-C(62)	119.9(6)
C(3)-C(2)-Sn(2)	114.1(4)	C(63)-C(64)-C(65)	120.3(6)
C(2)-C(3)-Sn(3)	114.4(4)	C(66)-C(65)-C(64)	119.3(6)
C(16)-C(11)-C(12)	117.2(6)	C(65)-C(66)-C(61)	121.7(6)
C(16)-C(11)-Sn(1)	123.1(4)	C(76)-C(71)-C(72)	117.6(6)
C(12)-C(11)-Sn(1)	119.7(4)	C(76)-C(71)-Sn(3)	121.0(4)
C(13)-C(12)-C(11)	122.0(6)	C(72)-C(71)-Sn(3)	121.4(5)
C(12)-C(13)-C(14)	120.5(6)	C(73)-C(72)-C(71)	121.1(7)
C(13)-C(14)-C(15)	119.2(6)	C(74)-C(73)-C(72)	120.3(7)
C(14)-C(15)-C(16)	120.2(6)	C(75)-C(74)-C(73)	119.7(6)
C(11)-C(16)-C(15)	120.9(6)	C(74)-C(75)-C(76)	119.9(7)
C(26)-C(21)-C(22)	118.5(6)	C(71)-C(76)-C(75)	121.4(6)
C(26)-C(21)-Sn(1)	120.7(4)	C(82)-C(81)-C(86)	118.3(5)
C(22)-C(21)-Sn(1)	120.7(5)	C(82)-C(81)-Sn(3)	121.9(4)
C(23)-C(22)-C(21)	119.8(6)	C(86)-C(81)-Sn(3)	119.6(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.7(7)	C(81)-C(82)-C(83)	121.6(6)
C(25)-C(24)-C(23)	120.1(6)	C(84)-C(83)-C(82)	119.0(6)
C(24)-C(25)-C(26)	120.1(7)	C(85)-C(84)-C(83)	120.1(6)
C(21)-C(26)-C(25)	120.6(6)	C(84)-C(85)-C(86)	121.2(6)
C(36)-C(31)-C(32)	117.9(6)	C(85)-C(86)-C(81)	119.8(6)
C(36)-C(31)-Sn(1)	121.4(4)	C(92)-C(91)-C(96)	118.2(6)
C(32)-C(31)-Sn(1)	120.6(4)	C(92)-C(91)-Sn(3)	121.7(4)
C(31)-C(32)-C(33)	120.7(6)	C(96)-C(91)-Sn(3)	120.2(5)
C(34)-C(33)-C(32)	120.4(6)	C(93)-C(92)-C(91)	120.5(6)
C(33)-C(34)-C(35)	120.2(6)	C(92)-C(93)-C(94)	120.3(6)
C(34)-C(35)-C(36)	119.4(6)	C(95)-C(94)-C(93)	120.4(6)
C(31)-C(36)-C(35)	121.3(6)	C(94)-C(95)-C(96)	119.6(6)

Fortsetzung

C(46)-C(41)-C(42)	118.2(5)	C(95)-C(96)-C(91)	121.1(6)
C(46)-C(41)-Sn(2)	120.2(4)		
Sn(1)-C(1)-C(1) ^l -Sn(1) ^l	180	Sn(2)-C(2)-C(3)-Sn(3)	178.7(3)

Tabelle 20: Bindungswinkel und selektierte Torsionswinkel [°] von **15**

Br(1)-Sn-Br(2)	104.34(3)	C(1)-Sn-Br(2)	111.6(2)
Br(1)-Sn-Br(3)	104.92(4)	C(1)-Sn-Br(3)	116.1(2)
Br(2)-Sn-Br(3)	106.09(4)	Sn-C(1)-C(2)	112.3(5)
C(1)-Sn-Br(1)	112.9(2)	C(1)-C(2)-C(2) ^l	110.5(7)
Sn-C(1)-C(2)-C(2) ^l	-179.9(6)	C(1)-C(2)-C(2) ^l -C(1) ^l	180
C(2)-C(2) ^l -C(1) ^l -Sn ^l	179.9(6)		

Tabelle 21: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^{-3}\AA^2] von **14**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn(1)	30(1)	34(1)	31(1)	-1(1)	-4(1)	-3(1)
Sn(2)	30(1)	34(1)	34(1)	-4(1)	-7(1)	-7(1)
Sn(3)	30(1)	34(1)	34(1)	-4(1)	-6(1)	-6(1)
C(1)	45(4)	42(4)	37(3)	-3(3)	2(3)	-10(3)
C(2)	47(4)	51(4)	33(3)	-2(3)	-7(3)	-20(3)
C(3)	53(4)	42(3)	37(3)	-5(3)	0(3)	-20(3)
C(11)	33(3)	39(3)	25(3)	-1(2)	-8(2)	-3(2)
C(12)	32(3)	45(4)	42(3)	-9(3)	-3(3)	2(3)
C(13)	31(3)	64(4)	46(4)	-5(3)	-5(3)	-12(3)
C(14)	42(4)	52(4)	52(4)	-9(3)	-12(3)	-9(3)
C(15)	50(4)	39(4)	58(4)	-16(3)	-18(3)	2(3)
C(16)	29(3)	40(3)	48(4)	-4(3)	-6(3)	-2(3)
C(21)	25(3)	40(3)	32(3)	-8(3)	-1(2)	2(2)
C(22)	45(4)	44(4)	42(4)	-11(3)	-5(3)	-5(3)
C(23)	43(4)	79(5)	49(4)	-24(4)	-7(3)	-13(4)
C(24)	34(4)	77(5)	44(4)	-5(4)	-15(3)	3(3)
C(25)	44(4)	49(4)	52(4)	2(3)	-10(3)	2(3)
C(26)	40(3)	44(4)	39(3)	-2(3)	-11(3)	-5(3)
C(31)	31(3)	32(3)	30(3)	-1(2)	-6(2)	-6(2)
C(32)	62(5)	62(5)	35(3)	0(3)	-16(3)	18(4)
C(33)	69(5)	62(5)	53(4)	-2(4)	-25(4)	26(4)
C(34)	35(3)	52(4)	61(4)	-20(3)	-14(3)	6(3)
C(35)	51(4)	50(4)	41(4)	-13(3)	-4(3)	-7(3)
C(36)	43(4)	44(4)	38(3)	-6(3)	-10(3)	-5(3)
C(41)	29(3)	41(3)	29(3)	-7(2)	-2(2)	-8(2)
C(42)	44(4)	53(4)	36(3)	-5(3)	-10(3)	-10(3)
C(43)	54(4)	63(5)	44(4)	-11(3)	-17(3)	-15(3)
C(44)	59(4)	60(5)	51(4)	-21(4)	-2(3)	-26(4)
C(45)	57(4)	41(4)	48(4)	-11(3)	0(3)	-9(3)
C(46)	36(3)	40(3)	43(3)	-3(3)	-7(3)	-7(3)
C(51)	36(3)	34(3)	27(3)	-2(2)	-4(2)	-5(2)

Fortsetzung

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(52)	34(3)	46(4)	43(3)	-6(3)	-5(3)	-11(3)
C(53)	31(3)	63(4)	51(4)	-8(3)	-2(3)	-10(3)
C(54)	47(4)	43(4)	53(4)	-10(3)	-3(3)	2(3)
C(55)	50(4)	42(4)	58(4)	-17(3)	-8(3)	-4(3)
C(56)	31(3)	47(4)	62(4)	-8(3)	-10(3)	-6(3)
C(61)	33(3)	34(3)	39(3)	-5(3)	-9(3)	-8(2)
C(62)	33(3)	64(4)	43(4)	-11(3)	-10(3)	1(3)
C(63)	35(4)	58(4)	56(4)	-4(3)	-7(3)	-5(3)
C(64)	55(4)	51(4)	57(4)	6(3)	-35(4)	-14(3)
C(65)	78(5)	44(4)	39(4)	-5(3)	-25(4)	-5(4)
C(66)	52(4)	34(3)	45(4)	-11(3)	-11(3)	-2(3)
C(71)	34(3)	40(3)	31(3)	-3(3)	-8(2)	3(3)
C(72)	40(4)	62(4)	39(3)	-5(3)	-7(3)	-5(3)
C(73)	35(4)	85(6)	47(4)	-8(4)	-6(3)	5(4)
C(74)	54(5)	76(5)	46(4)	-18(4)	-5(3)	22(4)
C(75)	58(5)	56(4)	62(5)	-27(4)	-11(4)	3(4)
C(76)	43(4)	54(4)	48(4)	-16(3)	-5(3)	-3(3)
C(81)	32(3)	30(3)	33(3)	-3(2)	-5(2)	-8(2)
C(82)	40(3)	37(3)	41(3)	0(3)	-7(3)	-10(3)
C(83)	49(4)	35(3)	52(4)	-4(3)	3(3)	-8(3)
C(84)	48(4)	60(5)	55(4)	-22(4)	4(3)	-25(3)
C(85)	44(4)	73(5)	39(4)	-8(3)	-13(3)	-20(3)
C(86)	35(3)	42(3)	44(4)	-6(3)	-12(3)	-4(3)
C(91)	27(3)	36(3)	45(3)	-6(3)	-3(3)	-7(2)
C(92)	33(3)	47(4)	40(3)	-10(3)	-7(3)	-1(3)
C(93)	44(4)	57(4)	48(4)	-8(3)	-15(3)	-6(3)
C(94)	46(4)	46(4)	66(5)	-8(3)	-27(4)	-2(3)
C(95)	31(3)	52(4)	75(5)	-9(4)	-12(3)	5(3)
C(96)	37(4)	53(4)	49(4)	-13(3)	-1(3)	-2(3)

Tabelle 22: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^{-3}\AA^2] von **15**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn	30(1)	26(1)	34(1)	0(1)	3(1)	3(1)
Br(1)	38(1)	35(1)	60(1)	7(1)	-11(1)	1(1)
Br(2)	54(1)	29(1)	61(1)	-2(1)	-5(1)	-9(1)
Br(3)	48(1)	109(1)	36(1)	1(1)	9(1)	-16(1)
C(1)	37(4)	29(4)	39(4)	6(3)	3(3)	12(3)
C(2)	27(4)	27(4)	39(4)	-3(3)	-2(3)	6(3)

4.4. Organobismutverbindungen mit polymerartiger Kettenstruktur im Festkörper und elektronegativen Elementen (Br, S) als Brückeneinheiten

4.4.1. Diskussion der Einkristallstruktur von $(C_3H_5)_2BiBr$ (9a)

Organobismutverbindungen mit einem Donorliganden (D), der aus einem elektronegativen Halogenatom besteht oder ein Chalkogen- (O, S, Se) oder Pnictidatom (N, P) enthält, neigen zur Ausbildung von kettenförmigen Koordinationspolymeren [97] (Vorsilbe: *catena*) im Festkörper. Die Molekülstruktur von *catena*-Di(methylvinyl)bismutbromid, $(C_3H_5)_2BiBr$, (**9a**) entspricht dem häufig vorkommenden Strukturtyp $R_2BiX \cdots D$ (Abb. 32). In diesem Strukturtyp stellt das Halogenatom einen asymmetrischen Brückenliganden zwischen zwei benachbarten Bismutatomen dar. Es partizipiert an einer intramolekularen ($Bi-X$) und an einer verlängerten intermolekularen Bindung ($Bi \cdots D$) mit koordinativem Charakter. Der Donorligand entspricht also dem Halogenatom eines benachbarten Moleküls ($D = X^I$) und liegt in der Regel in *trans*-Stellung zu dem intramolekularen Halogenatom. Die Organobismuthalogenide zeichnen sich durch ihren Lewis-amphoteren Charakter [98] aus. Am Bismutatome befindet sich eine schwach Lewis-saure Funktion gleich neben dem Lewis-basischen Halogenatom. Vergleiche mit anderen $R_2BiX \cdots D$ Strukturen [19c] deuten darauf hin, dass je größer die Reste (R) sind, desto kleiner wird der Winkel $X-Bi \cdots D$ und desto maßgebender wird der asymmetrische Charakter des Brückenliganden, also der Unterschied zwischen intra- ($Bi-X$) und intermolekularer ($Bi \cdots D$) Bindungslänge.

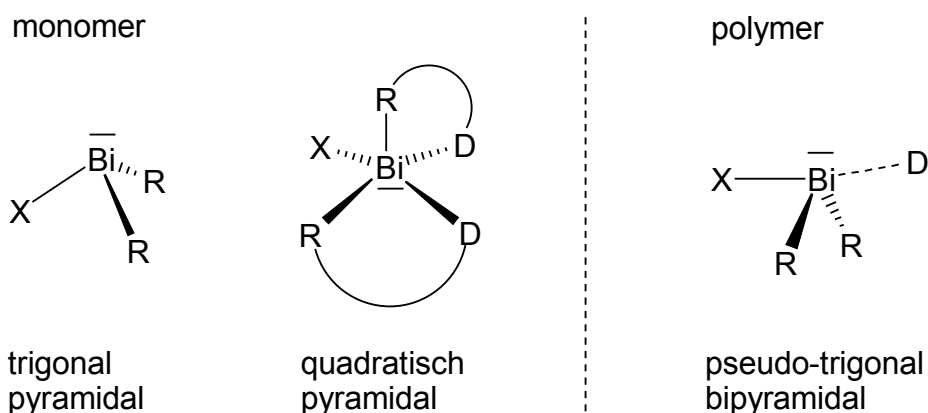


Abb. 32: Festkörperstrukturtypen von monomeren und polymeren Organobismutverbindungen: R_2BiX , $R_2BiX(\cdots D)_2$ und $R_2BiX \cdots D$

Der monomere, trigonal pyramidale Strukturtyp R_2BiX liegt ausschließlich dann vor, wenn die Organobismutverbindungen sterisch sehr anspruchsvolle organische Reste tragen. In

der Monomerstruktur von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]bismutchlorid resultiert eine Winkelsumme um das Bismutatome von 297.2° (C–Bi–C 100.7° , C–Bi–Cl 95.8° und 100.7°) [99].

In dem selteneren $R_2BiX(\cdots D)_2$ Strukturtyp liegt eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie vor. Die Verbindung $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4]_2BiCl$ besitzt zwei zweizählige Liganden (R), die über ein N-Donoratom (D) koordinativ an das Bismutatome binden. Solche elektronisch intramolekular abgesättigten Bismut(III)komplexe liegen bevorzugt monomer vor [100].

Die Festkörperstrukturen von Organobismutdihalogeniden [101] besitzen in vielen Fällen ebenfalls eine kettenförmige Polymerstruktur, $RBiX_2(\cdots D)_2$, mit zwei verbrückenden Halogenatomen zwischen den Bismutatomen. In der molekularen Struktur von *catena*-Methylbismutdiiodid, $MeBiI_2$, ist jedes Bismutatome quadratisch pyramidal von vier planar angeordneten Iodatomen und einer senkrecht auf dieser Ebene stehenden Methylgruppe umgeben [19a]. Die intramolekularen Bi–I-Bindungen liegen in *trans*-Stellung zu den längeren intermolekularen Bi \cdots I-Donorbindungen.

Als Ausgangssubstanz zur Synthese von $(C_3H_5)_2BiBr$ **9a** diente das Trialkenylbismutan **8**, das mit Brom umgesetzt wurde.

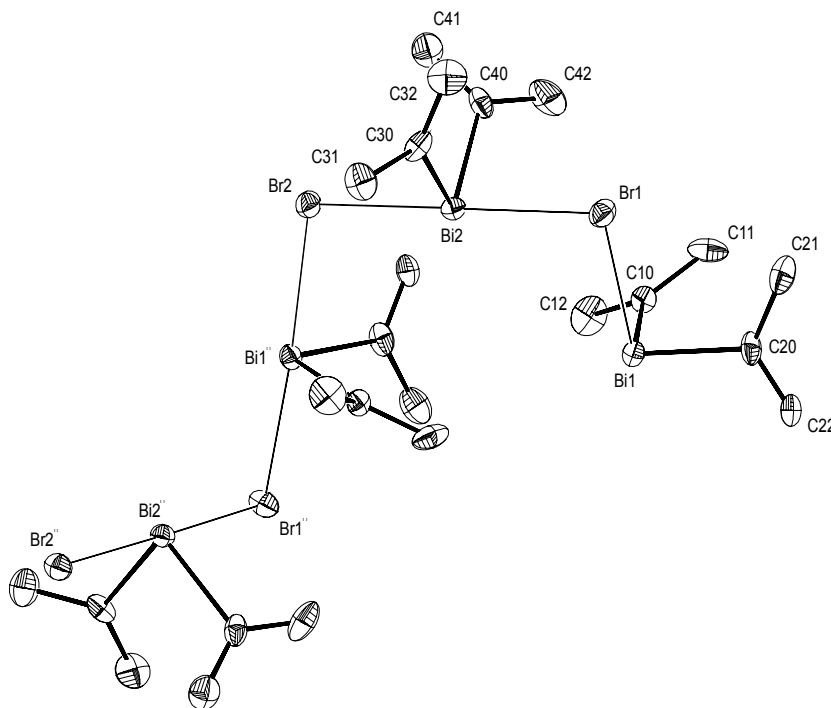


Abb. 33: Die Festkörperstruktur von $(C_3H_5)_2BiBr$ **9a** zeigt zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle (ZORTEP, Schwingungsellipsoide, 40 %)

Gelbe Einkristalle von **9a** wurden durch Umkristallisieren aus n-Hexan bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Die ORTEP-Darstellung [77] (Abb. 33) zeigt im asymmetrischen Teil der Elementarzelle zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle, die über Bi–Br···Bi–Brücken helikal miteinander verknüpft sind.

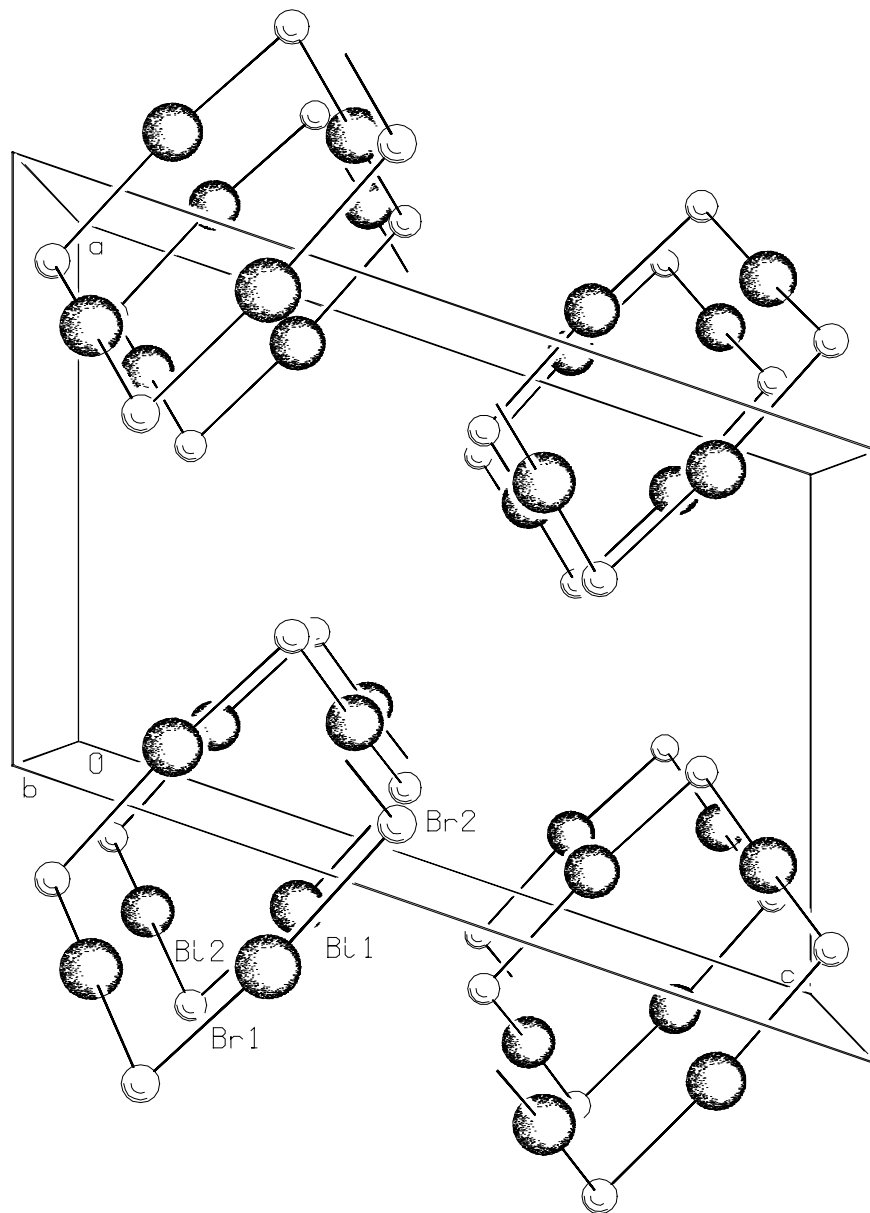


Abb. 34: Blickrichtung entlang der b-Achse des Einkristalls von **9a** zeigt die helikalen Strukturwindungen. Dargestellt mit dem Programm PLUTON [102].

Die Helices sind in Richtung der b-Achse ausgerichtet (Abb. 34). Jede Windung einer Helix (360°) besteht aus vier assoziierten Molekülen und weist alternierend nahezu lineare Br···Bi–Br- ($172.75(6)^{\circ}$, $175.26(6)^{\circ}$) und nahezu rechtwinklige Bi–Br···Bi-Einheiten ($92.41(6)^{\circ}$, $102.69(6)^{\circ}$) auf. Die Ausdehnung einer Windung entspricht mit $11.270(3)\text{ \AA}$ der Länge der b-Achse der Elementarzelle. Entlang der c-Achse folgen abwechselnd rechts- und linksgängige Helices aufeinander. Zwischen ihnen bestehen interhelikale Bi1···Br2-Kontakte,

deren Länge mit 3.880(2) Å kürzer ist als der entsprechende van-der-Waals-Abstand von 4.00 Å [95].

Die Koordinationsgeometrie um das Bismutatatom gleicht bei Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Bismut einer Ψ -trigonalen Bipyramide ($R_2BiX\cdots D$) mit den Bromatomen in axialer und den Alkenylliganden und dem freien Elektronenpaar in äquatorialer Stellung.

Die intramolekularen Bi–Br-Bindungen in **9a** sind mit 2.823(2) Å und 2.847(2) Å aufgrund der intermolekularen Bi–Br \cdots Bi-Brückenbildung (Bi \cdots Br 3.029(2) Å und 3.036(2) Å) länger als in BiBr₃ (2.63(2) Å) [103]. Diese Erkenntnis wird durch die Einkristallstruktur von 2,4,6-Me₃C₆H₂BiBr₂ bestätigt, die intermolekulare Bi–Br \cdots Bi-Brückenbindungen vergleichbarer Geometrie (Bi–Br 2.813 Å, Bi \cdots Br 3.02 Å, Bi–Br \cdots Bi 100.5° und Br \cdots Bi–Br 171.9°) aufweist und außerdem nicht verbrückende Bi–Br-Bindungen enthält (Bi–Br 2.613 Å) [104].

Die Bi–C-Bindungen unterscheiden sich mit einer Länge zwischen 2.23(2) Å und 2.31(2) Å nur geringfügig von Bi–C-Bindungen anderer Organobismutverbindungen. Die längeren Bi–C-Bindungen in [(Me₃Si)₂CH]₃Bi (Bi–C, 2.306-2.347(14) Å) [105] und die kürzeren Bi–C-Bindungen in *catena*-(2,4,6-Me₃C₆H₂)BiBr₂ (Bi–C, 2.20-2.25(3) Å) [104] sind möglicherweise mit sterischen bzw. elektronischen Effekten zu erklären. Die Bi–C-Standardbindungslänge beträgt nach Literaturangaben 2.27 Å [87].

4.4.2. Diskussion der Einkristallstruktur von $\text{Na}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{S}[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]_2\}$ (**16**)

Die Verbindung Natrium $\{\mu\text{-phenylthio-bis[catena-tri(phenylthio)bismutat]}\}$, $\text{Na}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{S}[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]_2\}$, (**16**) wurde per Salzeliminierungsreaktion aus Thiophenylnatrium und BiCl_3 in THF dargestellt. Einkristalle von **16** konnten bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer gesättigten THF-Lösung gewonnen werden und besitzen eine tiefrote Farbe. Die Synthese von Tri(phenylthio)bismutan ist bereits literaturbekannt (Gilman, 1951) [28a], jedoch ist noch keine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Festkörperstruktur angefertigt worden.

Die komplexe, kettenartige Molekülstruktur von **16** zeigt im asymmetrischen Teil der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten Tri(phenylthio)bismutan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{Bi}$, einen zusätzlichen koordinativ gebundenen Phenylthioliganden ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$) und ein Natriumkation, das sich auf einer Oktaederlücke, umgeben von sechs Schwefelatomen, befindet (Abb. 35).

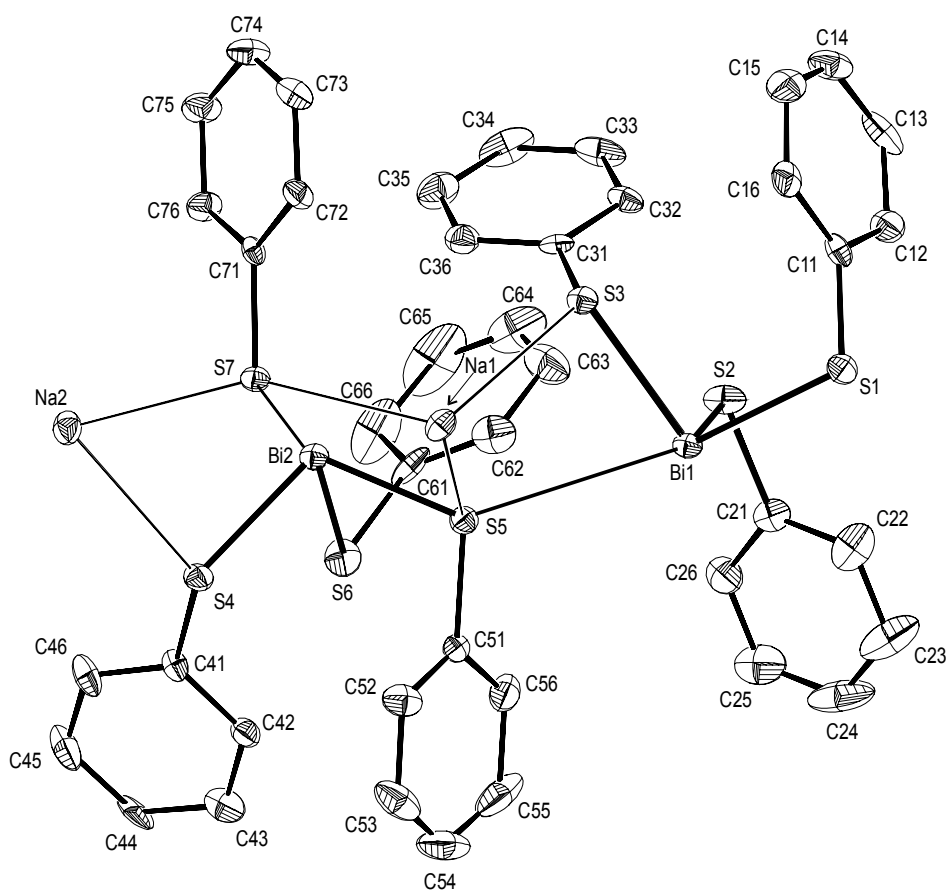


Abb. 35: Die asymmetrische Einheit in der Einkristallstruktur von $\text{Na}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_5\text{S}[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3]_2\}$ **16** (ZORTEP, Schwingungsellipsoide, 30 %)

An jedem Bismutatatom befinden sich drei kovalent gebundene Phenylthioliganden (Bi1 mit S1, S2, S3 und Bi2 mit S4, S5, S6), deren Bi–S-Bindungslängen in einem weiten Bereich von $2.553(2)\text{ \AA}$ bis $2.647(2)\text{ \AA}$ liegen. Jeweils zwei dieser Phenylthioliganden bilden

asymmetrische Schwefelbrücken zu benachbarten Natriumkationen (S3 und S4) oder Bismutatomen (S1 und S5). Die daraus resultierenden koordinativen Bi \cdots S-Donorbindungen sind Bi1 \cdots S5 mit 3.432(2) Å und Bi2^{IV} \cdots S1 mit 3.485(2) Å. Bei dem dritten Liganden handelt es sich jeweils um eine endständige Phenylthiogruppe (S2 und S6).

Die kovalenten Bi–S-Bindungen Bi1–S3(\cdots Na) und Bi2–S4(\cdots Na) sind an beiden Bismutzentren die Kürzesten mit 2.559(2) Å und 2.553(2) Å. Etwa gleichlang (0.01 Å länger) sind die Bindungen Bi1–S2 und Bi2–S6 der endständigen Phenylthioliganden mit 2.574(2) Å und 2.559(2) Å. Deutlich um 0.08 Å verlängert sind die kovalenten Bi1–S1(\cdots Bi)- und Bi2–S5(\cdots Bi)-Bindungen mit 2.642(2) Å und 2.647(2) Å, die sich in *trans*-Stellung zu den koordinativen Donorbindungen befinden. Sie sind jedoch viel kürzer, 0.79 Å und 0.84 Å, als die betreffenden S1 \cdots Bi2^{IV}- und S5 \cdots Bi1-Donorbindungen (3.485(2) Å und 3.432(2) Å).

Zusätzlich zu den besprochenen koordinativen Donorbindungen (Bi2^{IV} \cdots S1 und Bi1 \cdots S5) besitzt jedes Bismutatom eine weitere Donorbindung zu dem symmetrischen S7-Brückenatom des Phenylthiobrückenliganden, Bi1 \cdots S7^I mit 3.118(2) Å und Bi2 \cdots S7 mit 3.126(2) Å. Das Schwefelatom S7 gehört somit zu einer seltenen symmetrischen S-Brücke zwischen den beiden Bismutatomen (die Symmetrie entstammt nicht einer Fehlordnung). Es koordiniert auf beiden Seiten, Bi \cdots S \cdots Bi 153.14(7)°, mit kurzen Bi \cdots S-Bindungen, die etwa 0.33 Å kürzer sind als die koordinativen Bi \cdots S-Bindungen der asymmetrischen S-Brücken.

Die Koordinationsgeometrie der Bismutatom in **16** entspricht dem Strukturtyp (R)₃Bi(\cdots D)₂ mit zwei Donorliganden (D = SPh). Es handelt sich um eine quadratisch pyramidale Geometrie (Abb. 36) (oder Ψ -oktaedrische Geometrie unter Berücksichtigung des freien Valenzelektronenpaares am Bismutatom). Aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen (Bi \cdots D) erhöht sich die Koordinationszahl an den Bismutatomen der Verbindung, die nach der Perkins-Nomenklatur (N-X-L, N = Anzahl Valenzelektronen, L = Ligandenanzahl) [19a] auch als eine 12-Bi-5 Verbindung bezeichnet wird.

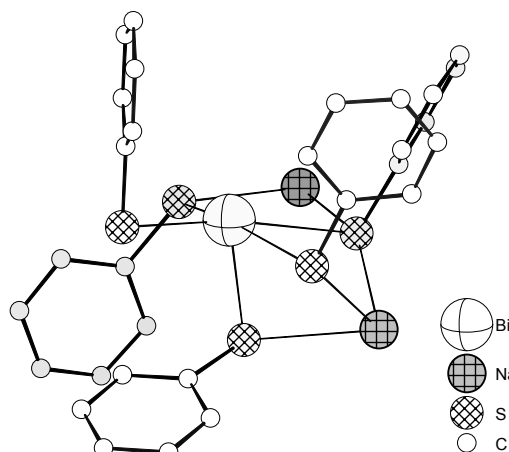


Abb. 36: Darstellung der quadratisch pyramidalen (R)₃Bi(\cdots D)₂-Koordinationsgeometrie um die Bismutatom in **16** (DIAMOND)

Die Koordinationsgeometrie der fünf Liganden um die Bismutatom Bi1 und Bi2 in **16** spiegelt mit den S-Bi-S-Winkeln S(1)-Bi(1)-S(5) = 168.47° (α_1), S(2)-Bi(1)-S(7)^I =

171.23° (β_1) und $S(1)-Bi(2)^{IV}-S(5)^{IV} = 168.63^\circ$ (α_2), $S(6)-Bi(2)-S(7) = 166.10^\circ$ (β_2) die nahezu idealen Parameter einer quadratischen Pyramide wider mit $\Delta_1 = 2.8^\circ$ und $\Delta_2 = 2.5^\circ$ [106]. Die Winkel α und β sind definiert als Winkel zwischen den *trans*-stehenden Liganden in der verzerrten äquatorialen Ebene. Im Fall einer idealen quadratischen Pyramide ist der Wert $\Delta = \alpha - \beta = 180^\circ - 180^\circ = 0^\circ$. Wenn die Struktur hingegen einer idealen trigonalen Bipyramie entspricht, erhält man $\Delta = 180^\circ - 120^\circ = 60^\circ$.

Eine überschaubare Darstellung der räumlichen Anordnung der Strukturelemente in **16** liefert die mit dem Programm DIAMOND angefertigte Grafik (Abb. 37).

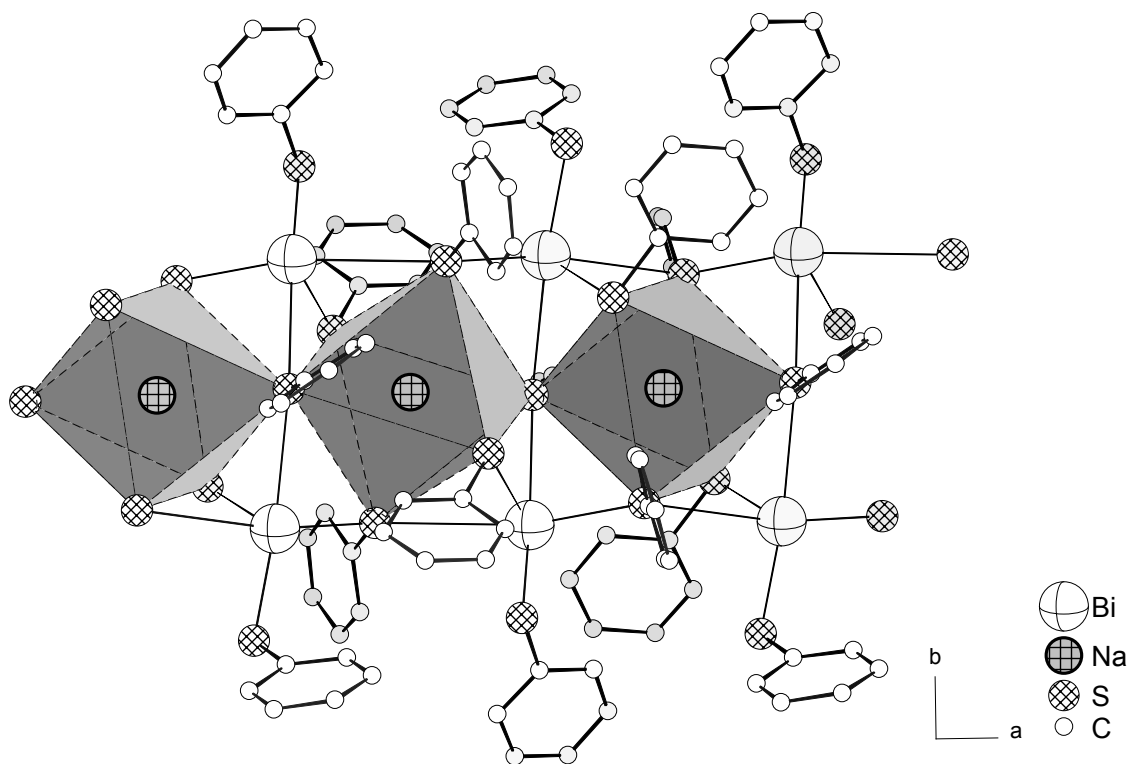


Abb. 37: Der Inhalt der Elementarzelle von **16** mit Blick entlang der c-Achse, senkrecht auf die Bi-S-Doppelkette und die Kette eckenverknüpfter S-Oktäeder (DIAMOND)

Die Vielfältigkeit an möglichen Organobismutstrukturen spiegelt sich beispielsweise darin wider, dass die bereits bekannte ionische 12-Bi-6 Verbindung $[Na_2(THF)_4][Bi(SC_6F_5)_5]$ [107] ebenfalls wie **16** eine quadratisch pyramidale Bi-S-Grundstruktur des Anions aufweist. Das freie Elektronenpaar des Bismuts ist jedoch stereochemisch inaktiv, da zusätzlich ein Fluoratom ($Bi \cdots F$ 2.94 Å) eines Thiophenylrings an das Bi-Atom koordiniert. Die *trans*-stehende Bi-S-Bindung ist mit 2.609(10) Å kürzer (0.1 Å - 0.3 Å) als die anderen vier in einer Ebene liegenden Bi-S-Bindungen des Anions $[Bi(SC_6F_5)_5]^{2-}$. Es handelt sich bei Berücksichtigung aller ans Bismut gebundenen Atome um eine oktaedrische

Koordinationsgeometrie. Durch den induktiven Effekt der Fluoratome an den Thiophenolringen sind die Bi–S-Bindungen bedeutend länger als in **16**.

Die Komplexe des dreiwertigen Bismuts, enthalten oft mehr als drei Liganden. Die Verbindung **16** bildete sich beispielsweise anstelle der eigentlich gewollten Verbindung $\text{Bi}(\text{SPh})_3$. Die zusätzlichen Liganden koordinieren bevorzugt in *trans*-Stellung zu bereits vorhandenen Liganden, weil dadurch möglicherweise leere Bi–S σ^* -Orbitale [108] besetzt werden. An die Verbindung $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3$ lassen sich jeweils *trans* zu den drei vorhandenen Liganden (SC_6F_5) drei weitere S-Donorliganden ($\text{S}=\text{C}(\text{NHMe})_2$) addieren [109].

Wenn die S-Donorliganden hingegen sterisch anspruchsvoll sind, wie beispielsweise in $\text{Bi}(\text{SC}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3)_3$ [109], schirmen sie das Bismutmetallzentrum ab und stabilisieren die neutrale $\text{Bi}(\text{SR})_3$ Verbindung (Bi–S 2.554(7) Å bis 2.569(8) Å).

In der Regel werden sowohl die quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie, wie sie in der Struktur **16** vorliegt, als auch die pseudo-trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie von **9a** bevorzugt in Organobismutverbindungen mit Donorliganden gefunden, wenn die Liganden sterisch nicht anspruchsvoll sind. Beide Donorliganden von **16** (PhS^-) und **9a** (Br^-) besitzen die Eigenschaft, über Brückenbildung Kettenstrukturen zu formen. Dabei unterscheiden sie sich jedoch in ihrer Lewis-Basizität, der Anzahl freier Valenzelektronenpaare des Donoratoms und durch die Phenylgruppe am S-Donoratom. Die Fähigkeit, Kettenstrukturen zu bilden, ist abhängig von der Wahl des verwendeten Donorliganden und des Strukturtyps.

Ein Vergleich des Donorliganden in der monomeren Molekülstruktur von Ph_2BiSePh (PhSe^-) mit dem in der Kettenstruktur von Ph_2BiCl (Cl^-) zeigt, dass durch den Chloro- nicht jedoch durch den Phenylselenoliganden die Möglichkeit zur Kettenbildung gegeben ist. Gründe dafür liegen in der höheren Lewis-Basizität des Chloro- und der größeren räumlichen Abschirmung des Phenylselenoliganden [19c].

Wenn die Donorliganden annähernd gleiche Eigenschaften besitzen, ist der Strukturtyp allein davon abhängig, wie groß die unpolaren Reste am Bismutatatom sind. Dies wird bei Betrachtung der folgenden Strukturen mit der Reihe nach sterisch anspruchsloser werdenden Resten verdeutlicht: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{BiCl}$ [99], $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{BiBr}$ [110] und $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{BiBr}$ (**9a**). Die Bis(trimethylsilyl)methylgruppen sind am größten und veranlassen $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{BiCl}$, als Monomer zu kristallisieren. Bei der zweiten Verbindung mit den zwei Mesitylgruppen ($2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) handelt es sich um einen Grenzfall. Zwar liegt im Feststoff noch eine Kettenstruktur vor, diese besitzt jedoch sehr lange koordinative $\text{Bi}\cdots\text{Br}$ -Bindungen mit 3.795 Å im Vergleich zu **9a** (3.029(2) Å und 3.036(2) Å). In dieser Molekülstruktur

erreicht die koordinative Bindung nahezu die Summe der van-der-Waals-Radien von Bismut und Brom mit 4.00 Å [95]. Als Ursache sind starke sterische Wechselwirkungen zwischen den Mesitylgruppen zu sehen. Die Br–Bi⋯Br-Winkel dieser Mesitylverbindung sind mit 156.1° kleiner als diejenigen in der Struktur von **9a** (172.75(6)° und 175.26(6)°). Die Verbindung **9a** weist wie erwartet eine Kettenstruktur auf und die Methylvinylgruppen verursachen die geringste Abschirmung der Halogenidfunktion.

Ein weiterer Vergleich zwischen der Kettenstruktur [2,4,6-Me₃C₆H₂]₂BiBr [110] und den zweikernigen Verbindungen {[2,4,6-Me₃C₆H₂]₂BiX}₂ (X = O [111], S und Se [112]) (Bi–Se–Bi 91.2°, Bi–S–Bi 98.7° und Bi–O–Bi 124.6°) bestätigt die bereits oben erwähnten Beobachtungen. Die Mesitylgruppen verursachen eine sterische Abschirmung des Bismutzentrums. Im Fall der Chalkogenodonorliganden reicht die Tendenz zur Kettenbildung nicht aus und es entstehen bloß die zweikernigen donorverbrückten Bismutkomplexe.

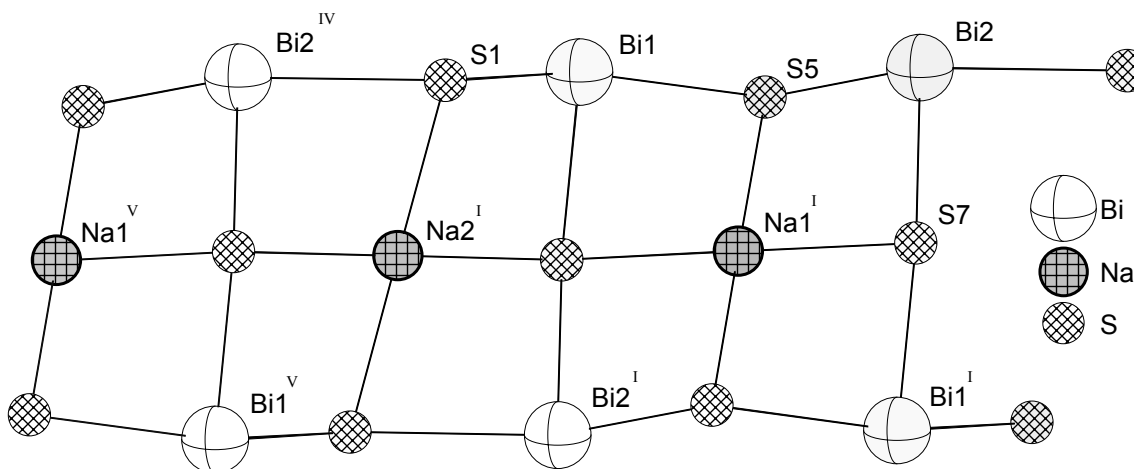


Abb. 38: Darstellung des Bi-S-Doppelstranges in der Molekülstruktur von **16** (DIAMOND)

Die polymere Struktur von **16** besteht deutlich erkennbar aus Doppelsträngen mit parallel verlaufenden (S1–Bi1⋯S5–Bi2⋯)_n-Ketten (Abb. 38). Die S1- und S5-Brücken sind folglich entlang der Ketten und der a-Achse des Einkristalls ausgerichtet. Senkrecht dazu liegen die S7-Brückenatome (Bi1⋯S7⋯Bi2) und verbinden auf diese Weise die beiden (S1–Bi1⋯S5–Bi2⋯)_n-Ketten miteinander. Desweiteren liegen die Schwefelatome S7 zwischen zwei benachbarten Natriumkationen mit einem Na1⋯S7⋯Na2-Winkel von 153.71(8)° und annähernd symmetrischen Na⋯S-Abständen von 2.936(2) Å und 2.920(2) Å.

Das Bismutatom Bi1 steht über einer Oktaederfläche (Abb. 37), die von den Atomen S5, S7 und S3 aufgespannt wird und über einer Kante des eckenverknüpften benachbarten Schwefeloktaeders mit den Schwefelatomen S1 und S7. Entsprechend befindet sich das Atom Bi2 über der Oktaederfläche definiert durch S1, S7 und S4 und über der Oktaederkante mit den Schwefelatomen S5 und S7.

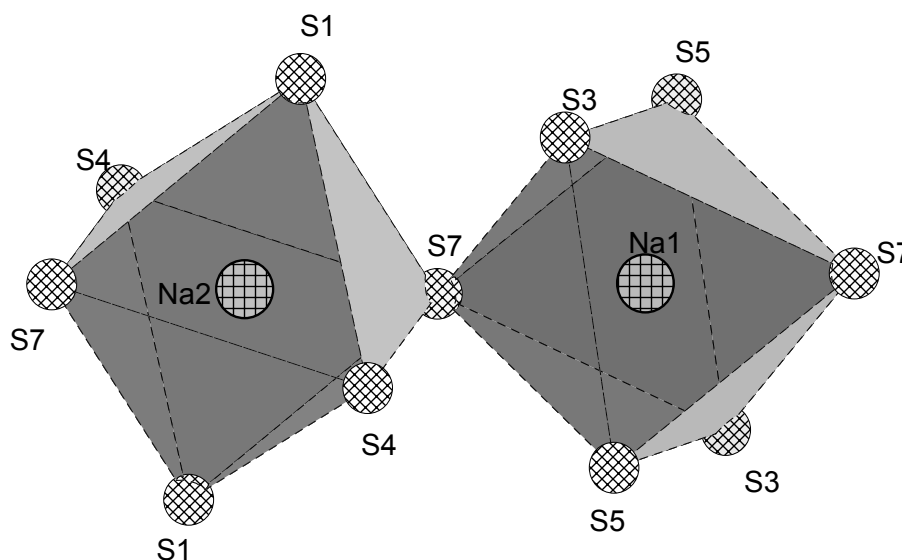


Abb. 39: Die Schwefeloktaeder (Bezeichnung der S-Atome, ohne Angabe der Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen) mit den Natriumatomen Na1 und Na2 auf den Oktaederlücken (DIAMOND)

Die S7-Brückenatome befinden sich auf den Verbindungspunkten der eckenverknüpften leicht verzerrten Schwefeloktaeder (Abb. 39). Die Einkristallstruktur weist alternierend zwei kristallographisch unabhängige Schwefeloktaeder zwischen den $(\text{S1-Bi1} \cdots \text{S5-Bi2} \cdots)_n$ -Ketten des Doppelstranges auf. Die gebildeten Oktaederlücken werden von den Natriumkationen besetzt. Es sind sowohl die Schwefelatome S3 und S4 auf Oktaederecken lokalisiert ($\text{Bi1-S3} \cdots \text{Na1}$ und $\text{Bi2-S4} \cdots \text{Na2}$), als auch die Atome S1 und S5 ($\text{Bi1-S1} \cdots \text{Bi2}^{\text{IV}}$ und $\text{Bi2-S5} \cdots \text{Bi1}$), wohingegen die zwei nicht an Schwefelbrücken beteiligten Atome S2 und S6 terminaler Thiophenylgruppen auch nicht zu den Schwefeloktaedern gehören.

Die Struktur von Bis(methyldithiocarbonato)(phenyl)bismutan $\text{PhBi}(\text{S}_2\text{COCH}_3)_2$ liegt ebenfalls als donorverbrückte hypervalente Doppelstrangstruktur vor. Die Ketten des Doppelstranges sind aus $\text{Bi-S} \cdots \text{Bi}$ -Brücken zusammengesetzt und die Vernetzung der Ketten des Doppelstranges erfolgt durch Verbrückung über zwei S-Donoratome in Form von $\text{Bi}-(\mu\text{-S})_2\text{-Bi}$ -Brücken [113]. Die resultierenden $\text{Bi-S} \cdots \text{Bi}$ -Winkel (155.1°) sind jedoch durch den zweizähligen Xanthogenatliganden (ROCS_2) nicht strukturell unabhängig voneinander.

Die elektronisch begünstigte Bildung von Doppelsträngen in Organobismutverbindungen mit Lewis-basischen Liganden spiegelt sich ebenso in der bislang einzigen Einkristallstruktur eines ionischen Tetraalkylbismutoniumsalzes $[\text{Me}_4\text{Bi}][\text{O}_3\text{SCF}_3] \cdot \text{MeCN}$ wider [114]. Anstelle der $\text{Bi}-\text{S} \cdots \text{Bi}$ -Brücken von **16** bestehen die parallelen Ketten dieser Verbindung des fünfwertigen Bismuts aus $\text{Bi} \cdots \text{O}-\text{S}-\text{O} \cdots \text{Bi}$ -Brücken des Triflatliganden. Die Querverknüpfung zweier Ketten in dieser Struktur erfolgt über $\text{S}-\text{O} \cdots \text{Bi}$ -Brücken.

Die strukturelle Vielfalt an Organobismutverbindungen wird durch die hypervalenten Eigenschaften des Bismuts und durch dessen sehr großen van-der-Waals-Radius von 2.15 Å [95] ermöglicht (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$). Deshalb ist es nicht ungewöhnlich, dass in der Thiophenylbismutverbindung **16** sehr unterschiedliche $\text{Bi}-\text{S}$ -Bindungen mit kovalentem und koordinativem Charakter nebeneinander vorliegen (2.553 Å - 3.485 Å). Noch deutlich länger ist der van-der-Waals-Abstand zwischen Bismut und Schwefel mit 3.95 Å (Summe der van-der-Waals-Radien) [95].

Wenn ausschließlich die drei kovalenten $\text{Bi}-\text{S}$ Bindungen (2.553 Å - 2.574 Å) pro Bismutatom in **16** berücksichtigt werden, ergibt sich für die Anordnung um das dreiwertige Bismutatom eine pyramidale Basisstruktur. Die Spitzen der Pyramiden von Bi1 und Bi2 weisen dabei in entgegengesetzte Richtungen (Abb. 35). Die $\text{S}-\text{Bi}-\text{S}$ -Winkel dieser Pyramiden in **16** liegen in einem Bereich von $93.67(8)^\circ$ bis $96.10(8)^\circ$ und sind damit nicht bedeutend größer als 90° . Dieses spricht für einen ausgeprägten s-Charakter des freien Elektronenpaares am Bismutatom [19c], hervorgerufen durch den Abschirmungseffekt der $4f$ und $5d$ Elektronen. Die $\text{S}-\text{Bi}-\text{S}$ -Winkelsummen, bezüglich der jeweils drei kovalenten $\text{Bi}-\text{S}$ -Bindungen um die Bismutatome Bi1 und Bi2, sind mit 286.6° und 285.02° verhältnismäßig klein.

In der Molekülstruktur von **16** werden beide Natriumkationen Na1 und Na2 jeweils quadratisch planar von vier Bismutatomen umgeben (Abb. 38). Jedes Natriumkation liegt genau in der Ebene, die durch die benachbarten Bismutatome aufgespannt wird. Zwischen den $\text{Bi}-\text{Na}$ -Ebenen (E1 und E2) gibt es einen fast gestreckten Diederwinkel von 177.61° . Entlang der a-Achse des Einkristalls betrachtet, lassen sich bloß noch die vordersten Bismutatome in dieser Ebene erkennen und dazwischen liegen die Natriumkationen, $\text{Bi} \cdots \text{Na}$ 3.9475(4) Å bis 4.3739(4) Å, (Abb. 40). Die hintereinanderliegenden eckenverknüpften Schwefeloktaeder sind leicht gegeneinander um die a-Achse verdreht. Die $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände der unterschiedlich langen Oktaederkanten reichen von 3.399(2) Å bis 4.762(2) Å.

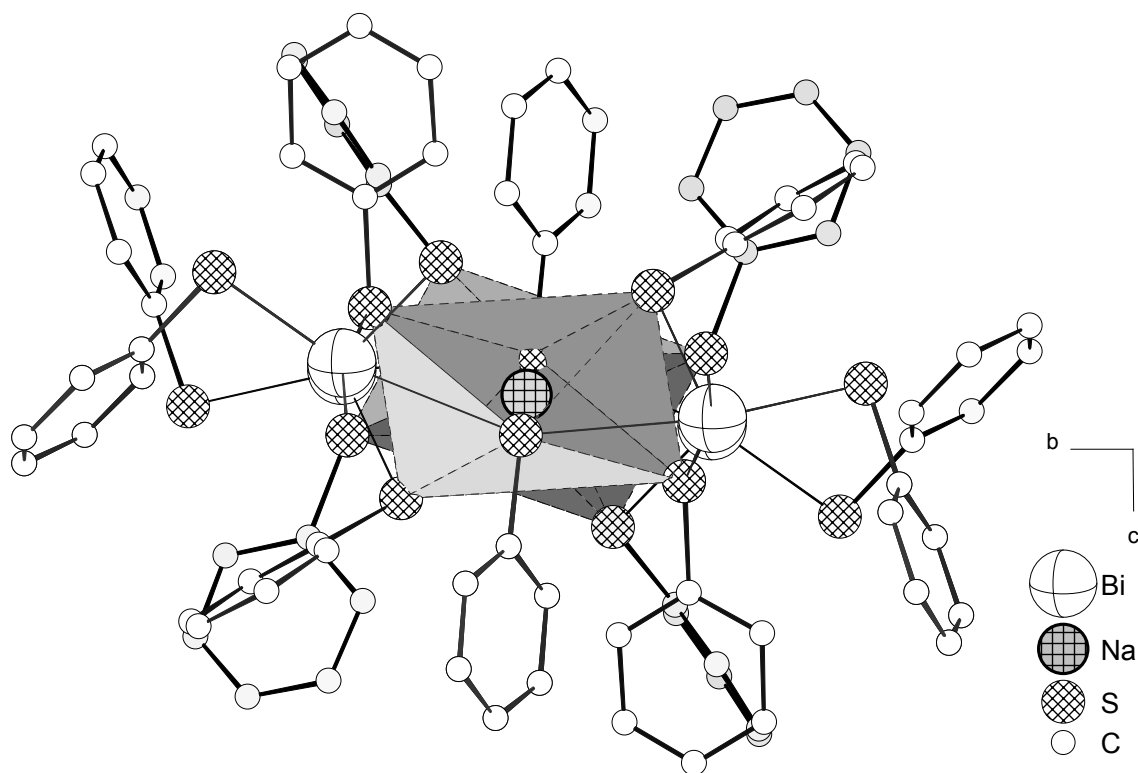


Abb. 40: Der Inhalt der Elementarzelle von **16** betrachtet entlang der a-Achse des Einkristalls und der Kettenstruktur mit hintereinanderliegenden S-Oktaedern (DIAMOND)

Die jeweils durch ein Bismutatatom (Bi1 und Bi2) und vier daran verzerrt quadratisch gebundene Schwefelatome definierten Ebenen (E4 und E3) weisen einen Diederwinkel von $124.54(3)^\circ$ auf.

Aufgrund der Doppelstrangstruktur von **16** gibt es zwei verschiedene Bi...Bi-Abstände mit $5.7044(6) \text{ \AA}$ parallel zu den Strängen und mit $6.0735(4) \text{ \AA}$ senkrecht zu den Strängen, die Stränge verknüpfend. Wie zu erwarten, sind die parallel zum Strang verlaufenden Bi-S1(S5)...Bi-Winkel mit $136.72(8)^\circ$ und $139.18(8)^\circ$ nicht so gestreckt wie der Bi...S7...Bi-Winkel mit $153.14(7)^\circ$ zwischen den beiden Strängen.

Die Na...S-Abstände von **16** liegen in einem Bereich von $2.905(2) \text{ \AA}$ bis $3.055(3) \text{ \AA}$ und die S-C-Bindungen in den Thiophenylliganden variieren zwischen $1.779(10) \text{ \AA}$ und $1.798(8) \text{ \AA}$.

4.4.3. Einkristallröntgenstrukturanalysen von **9a** und **16**

Von einem geeigneten gelben Einkristall der Verbindung $(C_3H_5)_2BiBr$ (**9a**) und einem tiefroten Einkristall der Verbindung $Na\{\mu-C_6H_5S[Bi(SC_6H_5)_3]_2\}$ (**16**), die durch Umkristallisation aus gesättigten Lösungen von Hexan (**9a**) und THF (**16**) bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden, konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Diese wurden mit einem Enraf-Nonius CAD-4 (ω -2 θ -Scan) (**9a**) und einem Siemens SMART CCD Diffraktometer (ω -Scan) (**16**) durchgeführt. (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung: 0.71069 \AA (CAD-4), 0.71073 \AA (SMART CCD), Graphitmonochromatoren). Die Zellparameter wurden anhand von 25 ausgesuchten Reflexen, die im reziproken Raum möglichst weit verteilt waren, im Bereich $13^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ (**9a**) und 8192 Reflexen im Bereich $3^\circ < 2\theta < 61^\circ$ (**16**) ermittelt. Für die Messung von **9a** konnte eine Elementarzelle mit den Parametern $a = 10.586(3)\text{ \AA}$, $b = 11.270(3)\text{ \AA}$, $c = 15.613(4)\text{ \AA}$, $\beta = 109.26(2)^\circ$ und $V = 1758.4(8)\text{ \AA}^3$ bestimmt werden und für **16** lauten die Gitterkonstanten: $a = 11.40590(10)\text{ \AA}$, $b = 30.6210(3)\text{ \AA}$, $c = 12.42070(10)\text{ \AA}$, $\beta = 98.9440(10)^\circ$ und $V = 4285.31(7)\text{ \AA}^3$. An den Intensitäten des Rohdatensatzes wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt [67]. Systematische Auslöschungen der Strukturamplituden deuteten bei **9a** und **16** auf die monokline Raumgruppe $P2_1/c$. Erste Strukturmodelle wurde mittels Direkter Methoden (SHELXS-86) [70] (**9a**) und (SHELXS-97) [71] (**16**) erstellt. Aufeinanderfolgende Berechnungen von Differenz-Fouriersynthesen (SHELXL-93) [72] (**9a**) und (SHELXL-97) [73] (**16**) ergaben bei den Strukturbestimmungen die Positionen der im jeweiligen Strukturmodell noch fehlenden Nichtwasserstoffatome und führten zu den Strukturlösungen. Kleinste-Fehlerquadrat Verfeinerung wurde unter Minimierung der Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]$, $a = 0.1038$ (**9a**), $a = 0.0227$ (**16**) und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ durchgeführt. Auf die Datensätze wurden verschiedene Absorptionskorrekturen (DIFABS) [68a] (**9a**) und (SADABS) (**16**) [68b] angewandt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen ($C-H = 0.96\text{ \AA}$) mit festgelegten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{iso} = 0.08\text{ \AA}^2$) berechnet. Die Residualwerte nach der Strukturbestimmung von **9a** betrugen $R_1 = 0.0587$ und $wR_2 = 0.1442$ anhand von 149 verfeinerten Parametern und 2528 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$. Entsprechend wurden für **16** folgende Parameter ermittelt: $R_1 = 0.0695$, $wR_2 = 0.0931$ anhand von 472 Parametern und 6578 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$. Atomstreu Faktoren für die Strukturbestimmung von **9a** wurden der Literatur entnommen [92].

Die geometrischen Parameter der Verbindungen **9a** und **16** wurden abgeleitet (PLATON) [76], selektierte Werte dazu tabelliert (CIFTAB) [93], (TABELLE) [94] und

ORTEP-Darstellungen angefertigt (ZORTEP) [77]. Die Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Im Zuge der Veröffentlichung [84] der Kristallstruktur von **9a** wurden Einzelheiten der Einkristallröntgenstrukturanalyse beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (FRG), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410339 gespeichert. Die folgenden Tabellen enthalten desweiteren Atomkoordinaten, Bindungslängen, selektierte Abstände des Strukturmodells, Bindungswinkel, Temperaturfaktoren und Ebenenparameter.

Tabelle 23: Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung

Verbindung (Messbezeichnung)	9a (stm12)	16 (stm46)
Summenformel	C ₆ H ₁₀ BiBr	C ₄₂ H ₃₅ Bi ₂ NaS ₇
Molmasse [g/mol]	371.1	1205.1
Kristalldimensionen [mm]	0.48 x 0.45 x 0.21	0.37 x 0.32 x 0.18
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ /c	<i>P</i> ₂ /c
<i>a</i> [Å]	10.586(3)	11.40590(10)
<i>b</i> [Å]	11.270(3)	30.6210(3)
<i>c</i> [Å]	15.613(4)	12.42070(10)
α [°]	90	90
β [°]	109.26(2)	98.9440(10)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	1758.4(8)	4285.31(7)
<i>Z</i> (Formeleinheiten)	8	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2.803	1.868
<i>F</i> (000)	1312	2304
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	24.512	8.582
Diffraktometer	CAD-4	SMART CCD
Messtemperatur [K]	193(2)	173(2)
Messbereich [°]	4 ≤ 2 θ ≤ 53	3 ≤ 2 θ ≤ 61
Apertur [mm]	2.30	-
Scanwinkel [°]	0.90 + 0.35 tan θ	-
gemessene / unabhng. Reflexe	3489 / 3238 (<i>R</i> _{int} = 0.0249)	39154 / 13023 (<i>R</i> _{int} = 0.1142)
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2528	6578
Indexbereich	<i>h</i> = -13 → 12, <i>k</i> = 0 → 14, <i>l</i> = 0 → 19	<i>h</i> = -12 → 16, <i>k</i> = -40 → 43, <i>l</i> = -16 → 17
Daten / Restraints / Parameter	3225 / 0 / 149	13023 / 0 / 472
<i>R</i> ₁ <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) / alle Daten ^a	0.0587 / 0.0804	0.0695 / 0.1601
<i>wR</i> ₂ <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) / alle Daten ^b	0.1442 / 0.1678	0.0931 / 0.1156
Goodness of fit (<i>S</i>) ^c	1.012	1.044
Restel-dichte, max. / min. [e Å ⁻³]	1.835 / -2.399	2.045 / -2.334
Absorptionskorrekt., max. / min.	DIFABS, 1.869 / 0.771	SADABS; 0.3486 / 0.2243

$$^a R_1 = \sum (|F_O| - |F_C|) / \sum |F_O|; \quad ^b wR_2 = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / \sum w|F_O|^2]^{1/2}$$

$$^c S = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / (n - p)]^{1/2}$$

Tabelle 24: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **9a**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$ [10 ⁻³ Å ²]
Bi(1)	1207(1)	154(1)	1857(1)	33(1)
Bi(2)	2514(1)	-2459(1)	3906(1)	34(1)
Br(1)	3667(2)	-337(2)	3221(1)	46(1)
Br(2)	1580(2)	-4569(2)	4503(1)	43(1)
C(10)	32(2)	82(2)	2938(12)	35(4)
C(11)	85(2)	197(2)	3399(14)	58(6)
C(12)	-61(2)	9(2)	308(2)	63(7)
C(20)	193(2)	192(2)	151(2)	44(5)
C(21)	311(3)	248(2)	218(2)	65(7)
C(22)	118(3)	248(2)	76(2)	57(6)
C(30)	454(2)	-328(2)	4245(13)	40(4)
C(31)	464(3)	-441(2)	378(2)	64(6)
C(32)	564(2)	-276(2)	487(2)	63(6)
C(40)	291(2)	-160(2)	532(2)	44(5)
C(41)	326(3)	-233(2)	608(2)	60(6)
C(42)	284(3)	-46(2)	531(2)	74(8)

^a $U_{\text{äq}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 25: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **16**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$ [10 ⁻³ Å ²]
Bi(1)	7289(1)	4024(1)	5320(1)	18(1)
Bi(2)	2305(1)	4025(1)	5417(1)	19(1)
Na(1)	5000	5000	5000	24(1)
Na(2)	0	5000	5000	27(1)
S(1)	9267(2)	4056(1)	4462(2)	24(1)
S(2)	6841(3)	3216(1)	4857(2)	30(1)
S(3)	5975(2)	4336(1)	3639(2)	21(1)
S(4)	1518(2)	4546(1)	6741(2)	23(1)
S(5)	4578(2)	4172(1)	6140(2)	22(1)
S(6)	2135(3)	3353(1)	6610(2)	33(1)
S(7)	2402(2)	4967(1)	4464(2)	19(1)
C(11)	8796(9)	3850(3)	3126(7)	22(2)
C(12)	8938(9)	3411(3)	2887(8)	31(2)
C(13)	8543(11)	3254(4)	1836(9)	42(3)
C(14)	8025(10)	3527(4)	1043(8)	37(3)
C(15)	7930(9)	3953(4)	1247(8)	37(3)
C(16)	8285(8)	4133(3)	2294(7)	28(2)
C(21)	7477(10)	3039(3)	6187(7)	26(2)
C(22)	8667(10)	3086(4)	6552(9)	43(3)
C(23)	9164(13)	2951(4)	7594(10)	63(4)
C(24)	8429(16)	2779(4)	8262(9)	66(5)
C(25)	7226(13)	2717(4)	7904(9)	50(3)
C(26)	6742(10)	2854(4)	6878(8)	37(3)
C(31)	5063(9)	3903(3)	3031(6)	20(2)
C(32)	5526(9)	3543(3)	2552(7)	25(2)
C(33)	4765(11)	3232(3)	2029(8)	38(3)
C(34)	3544(11)	3268(4)	1965(9)	45(3)

Fortsetzung

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	$U_{\text{äq}}^{\text{a}}$ [10 ⁻³ Å ²]
C(35)	3084(10)	3627(4)	2428(8)	39(3)
C(36)	3831(10)	3942(4)	2961(7)	29(3)
C(41)	1006(8)	4222(3)	7761(7)	20(2)
C(42)	1824(8)	4001(3)	8544(7)	25(2)
C(43)	1431(10)	3781(3)	9384(8)	35(3)
C(44)	244(10)	3778(4)	9457(8)	35(3)
C(45)	-575(10)	3988(4)	8703(9)	41(3)
C(46)	-165(10)	4216(3)	7871(9)	33(3)
C(51)	4671(8)	4149(3)	7597(7)	19(2)
C(52)	4433(9)	4518(4)	8159(7)	32(3)
C(53)	4504(10)	4488(4)	9298(9)	45(3)
C(54)	4798(12)	4120(5)	9835(9)	56(4)
C(55)	5064(11)	3753(5)	9294(9)	61(5)
C(56)	4981(9)	3765(4)	8133(8)	33(3)
C(61)	2477(9)	2973(3)	5605(8)	31(3)
C(62)	3544(11)	2975(4)	5249(8)	39(3)
C(63)	3811(12)	2672(4)	4476(9)	48(3)
C(64)	3009(16)	2355(5)	4103(11)	73(5)
C(65)	1953(16)	2354(5)	4439(14)	96(7)
C(66)	1622(12)	2659(4)	5226(11)	66(4)
C(71)	2090(8)	4903(3)	3012(7)	17(2)
C(72)	2811(9)	5106(3)	2357(7)	26(2)
C(73)	2552(9)	5067(3)	1217(7)	29(2)
C(74)	1610(10)	4833(4)	756(8)	38(3)
C(75)	868(9)	4639(4)	1401(7)	34(3)
C(76)	1110(9)	4675(3)	2518(7)	27(2)

Tabelle 26: Bindungslängen und Atomabstände [Å] von **9a**

Bi(1)-C(10)	2.31(2)	Bi(2)-Br(2)	2.847(2)	C(20)-C(22)	1.34(3)
Bi(1)-C(20)	2.26(2)	Bi(2)-Br(1)	3.036(2)	C(30)-C(31)	1.49(3)
Bi(1)-Br(1)	2.823(2)	C(10)-C(11)	1.50(3)	C(30)-C(32)	1.38(3)
Bi(1)-Br(2) ^I	3.029(2)	C(10)-C(12)	1.35(3)	C(40)-C(41)	1.40(3)
Bi(2)-C(30)	2.23(2)	C(20)-C(21)	1.48(3)	C(40)-C(42)	1.29(3)
Bi(2)-C(40)	2.31(2)				

Symmetrioperationen zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen: (^I) $-x, y + 0.5, -z + 0.5$; (^{II}) $-x, y - 0.5, -z + 0.5$

Tabelle 27: Bindungslängen und Atomabstände [Å] von **16**

Bi(1)····Bi(2) ^I	6.0735(4)	S(3)-C(31)	1.780(9)	C(41)-C(42)	1.411(12)
Bi(1)····Bi(2)	5.7044(6)	S(4)-C(41)	1.780(9)	C(42)-C(43)	1.374(12)
Bi(1)-S(3)	2.559(2)	S(5)-C(51)	1.798(8)	C(43)-C(44)	1.37(2)
Bi(1)-S(2)	2.574(3)	S(6)-C(61)	1.795(11)	C(44)-C(45)	1.38(2)
Bi(1)-S(1)	2.642(2)	S(7)-C(71)	1.794(8)	C(45)-C(46)	1.388(14)
Bi(2)-S(4)	2.553(2)	C(11)-C(12)	1.390(13)	C(51)-C(56)	1.370(13)
Bi(2)-S(6)	2.559(3)	C(11)-C(16)	1.405(13)	C(51)-C(52)	1.377(13)
Bi(2)-S(5)	2.647(2)	C(12)-C(13)	1.400(14)	C(52)-C(53)	1.407(13)
Bi(1)····S(5)	3.432(2)	C(13)-C(14)	1.36(2)	C(53)-C(54)	1.33(2)
Bi(2) ^{IV} ····S(1)	3.485(2)	C(14)-C(15)	1.34(2)	C(54)-C(55)	1.37(2)
Bi(1)····S(7) ^I	3.118(2)	C(15)-C(16)	1.413(14)	C(55)-C(56)	1.430(14)
Bi(2)····S(7)	3.126(2)	C(21)-C(22)	1.370(14)	C(61)-C(62)	1.36(2)
Bi(1)····Na(1)	3.9475(4)	C(21)-C(26)	1.410(14)	C(61)-C(66)	1.40(2)
Bi(2)····Na(2)	3.9597(4)	C(22)-C(23)	1.39(2)	C(62)-C(63)	1.402(14)
Bi(2)····Na(1) ^I	4.3739(4)	C(23)-C(24)	1.37(2)	C(63)-C(64)	1.37(2)
Bi(1)····Na(2) ^I	4.3626(4)	C(24)-C(25)	1.39(2)	C(64)-C(65)	1.34(2)
Na(1)····S(3)	2.968(2)	C(25)-C(26)	1.373(14)	C(65)-C(66)	1.45(2)
Na(1)····S(5)	2.979(2)	C(31)-C(32)	1.395(12)	C(71)-C(76)	1.379(12)
Na(1)····S(7)	2.936(2)	C(31)-C(36)	1.399(14)	C(71)-C(72)	1.390(12)
Na(2)····S(1)	3.055(3)	C(32)-C(33)	1.380(14)	C(72)-C(73)	1.405(12)
Na(2)····S(4)	2.905(2)	C(33)-C(34)	1.39(2)	C(73)-C(74)	1.345(14)
Na(2)····S(7)	2.920(2)	C(34)-C(35)	1.38(2)	C(74)-C(75)	1.386(14)
S(1)-C(11)	1.779(10)	C(35)-C(36)	1.385(14)	C(75)-C(76)	1.376(12)
S(2)-C(21)	1.782(10)	C(41)-C(46)	1.363(13)		

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen: (^I) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (^{II}) $-x, -y + 1, -z + 1$; (^{III}) $x - 1, y, z$; (^{IV}) $x + 1, y, z$; (^V) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$

Tabelle 28: Bindungswinkel [°] von **9a**

Br(1)-Bi(1)-Br(2) ^I	172.75(6)	C(30)-Bi(2)-C(40)	95.0(7)
Br(2)-Bi(2)-Br(1)	175.26(6)	C(12)-C(10)-C(11)	128(2)
Bi(1)-Br(1)-Bi(2)	92.41(6)	C(12)-C(10)-Bi(1)	114.8(14)
Bi(2)-Br(2)-Bi(1) ^{II}	102.69(6)	C(11)-C(10)-Bi(1)	116.9(13)
C(10)-Bi(1)-Br(1)	90.4(5)	C(22)-C(20)-C(21)	123(2)
C(20)-Bi(1)-Br(1)	93.0(5)	C(22)-C(20)-Bi(1)	118(2)
C(10)-Bi(1)-Br(2) ^I	86.8(5)	C(21)-C(20)-Bi(1)	118.5(14)
C(20)-Bi(1)-Br(2) ^I	94.0(5)	C(32)-C(30)-C(31)	122(2)
C(30)-Bi(2)-Br(1)	86.7(5)	C(32)-C(30)-Bi(2)	121.1(14)
C(40)-Bi(2)-Br(1)	92.2(5)	C(31)-C(30)-Bi(2)	117(2)
C(30)-Bi(2)-Br(2)	89.3(5)	C(42)-C(40)-C(41)	126(2)
C(40)-Bi(2)-Br(2)	90.6(5)	C(42)-C(40)-Bi(2)	115(2)
C(20)-Bi(1)-C(10)	98.2(7)	C(41)-C(40)-Bi(2)	119.3(14)

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **16**

S(3)-Bi(1)-S(2)	96.10(8)	S(4)-Na(2)-Bi(2)	40.10(5)
S(3)-Bi(1)-S(1)	94.93(7)	S(7)-Na(2)-Bi(2)	51.39(5)
S(2)-Bi(1)-S(1)	95.59(8)	S(1) ^I -Na(2)-Bi(2)	122.13(5)
S(3)-Bi(1)-S(7) ^I	75.16(7)	Bi(2) ^{IV} -S(1)-Bi(1)	136.72(8)
S(2)-Bi(1)-S(7) ^I	171.23(7)	C(11)-S(1)-Bi(1)	102.1(3)
S(1)-Bi(1)-S(7) ^I	84.63(7)	C(11)-S(1)-Na(2) ^{IV}	124.9(3)
S(1)-Bi(1)-S(5)	168.47(7)	Bi(1)-S(1)-Na(2) ^{IV}	99.68(8)
S(3)-Bi(1)-Na(1)	48.75(5)	C(21)-S(2)-Bi(1)	92.7(3)
S(2)-Bi(1)-Na(1)	126.89(7)	C(31)-S(3)-Bi(1)	107.3(3)
S(1)-Bi(1)-Na(1)	121.64(6)	C(31)-S(3)-Na(1)	120.4(3)
S(7) ^I -Bi(1)-Na(1)	47.33(4)	Bi(1)-S(3)-Na(1)	90.85(7)
S(4)-Bi(2)-S(6)	93.67(8)	C(41)-S(4)-Bi(2)	107.2(3)
S(4)-Bi(2)-S(5)	95.67(8)	C(41)-S(4)-Na(2)	125.0(3)
S(6)-Bi(2)-S(5)	95.68(8)	Bi(2)-S(4)-Na(2)	92.79(7)
S(4)-Bi(2)-S(7)	72.73(7)	Bi(1)-S(5)-Bi(2)	139.18(8)
S(6)-Bi(2)-S(7)	166.10(8)	C(51)-S(5)-Bi(2)	103.6(3)
S(5)-Bi(2)-S(7)	83.15(7)	C(51)-S(5)-Na(1)	121.6(3)
S(1)-Bi(2) ^{IV} -S(5) ^{IV}	168.63(7)	Bi(2)-S(5)-Na(1)	101.88(8)
S(4)-Bi(2)-Na(2)	47.12(5)	C(61)-S(6)-Bi(2)	94.3(3)
S(6)-Bi(2)-Na(2)	124.96(6)	C(71)-S(7)-Na(2)	100.8(3)
S(5)-Bi(2)-Na(2)	120.75(6)	C(71)-S(7)-Na(1)	105.5(3)
S(7)-Bi(2)-Na(2)	46.87(4)	Na(2)-S(7)-Na(1)	153.71(8)
S(7)-Na(1)-S(3) ^I	72.47(6)	C(71)-S(7)-Bi(1) ^I	101.3(3)
S(7)-Na(1)-S(3)	107.53(6)	Na(2)-S(7)-Bi(1) ^I	92.47(6)
S(7)-Na(1)-S(5)	81.16(6)	Na(1)-S(7)-Bi(1) ^I	81.34(6)
S(7) ^I -Na(1)-S(5)	98.84(6)	C(71)-S(7)-Bi(2)	105.5(3)
S(3) ^I -Na(1)-S(5)	102.10(6)	Na(2)-S(7)-Bi(2)	81.74(6)
S(3)-Na(1)-S(5)	77.90(6)	Na(1)-S(7)-Bi(2)	92.30(6)
S(7)-Na(1)-Bi(1)	128.67(5)	Bi(1) ^I -S(7)-Bi(2)	153.14(7)
S(7) ^I -Na(1)-Bi(1)	51.34(5)	C(12)-C(11)-S(1)	120.9(8)
S(3) ^I -Na(1)-Bi(1)	139.60(4)	C(16)-C(11)-S(1)	119.8(8)
S(3)-Na(1)-Bi(1)	40.40(4)	C(22)-C(21)-S(2)	121.0(9)
S(5)-Na(1)-Bi(1)	57.38(5)	C(26)-C(21)-S(2)	119.5(8)
S(5) ^I -Na(1)-Bi(1)	122.62(5)	C(32)-C(31)-S(3)	122.3(8)
S(4)-Na(2)-S(7)	71.40(6)	C(36)-C(31)-S(3)	118.5(7)
S(4) ^{II} -Na(2)-S(7)	108.60(6)	C(46)-C(41)-S(4)	120.9(8)
S(4)-Na(2)-S(1) ^I	100.29(7)	C(42)-C(41)-S(4)	120.2(7)
S(4) ^{II} -Na(2)-S(1) ^I	79.71(7)	C(56)-C(51)-S(5)	119.6(8)
S(7)-Na(2)-S(1) ^I	81.29(6)	C(52)-C(51)-S(5)	119.5(7)
S(7) ^{II} -Na(2)-S(1) ^I	98.71(6)	C(62)-C(61)-S(6)	121.7(8)
S(4)-Na(2)-Bi(2) ^{II}	139.90(5)	C(66)-C(61)-S(6)	117.7(10)
S(4) ^{II} -Na(2)-Bi(2) ^{II}	40.10(5)	C(76)-C(71)-S(7)	121.5(7)
S(7)-Na(2)-Bi(2) ^{II}	128.61(5)	C(72)-C(71)-S(7)	119.8(7)
S(1) ^I -Na(2)-Bi(2) ^{II}	57.87(5)		

Tabelle 30: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^{-3}\AA^2] von **9a**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi(1)	38(1)	30(1)	34(1)	3(1)	16(1)	3(1)
Bi(2)	32(1)	37(1)	32(1)	2(1)	7(1)	2(1)
Br(1)	37(1)	49(1)	50(1)	13(1)	10(1)	1(1)
Br(2)	38(1)	42(1)	45(1)	6(1)	10(1)	-3(1)
C(10)	38(10)	38(9)	34(10)	-1(7)	20(8)	5(8)
C(11)	45(12)	9(2)	33(11)	-19(11)	8(9)	2(12)
C(12)	67(14)	9(2)	6(2)	8(12)	56(13)	8(13)
C(20)	41(11)	31(9)	67(14)	8(9)	25(10)	-8(8)
C(21)	8(2)	51(13)	7(2)	24(11)	34(14)	2(11)
C(22)	8(2)	26(9)	6(2)	6(9)	10(13)	-2(9)
C(30)	38(10)	50(10)	42(11)	17(8)	28(9)	19(8)
C(31)	7(2)	59(13)	7(2)	-10(12)	37(14)	1(12)
C(32)	35(11)	9(2)	7(2)	-6(13)	27(11)	19(11)
C(40)	32(10)	32(9)	67(14)	-10(9)	17(10)	-6(7)
C(41)	8(2)	58(13)	54(14)	-2(11)	33(13)	-5(12)
C(42)	10(2)	7(2)	6(2)	-37(13)	4(2)	-14(14)

Tabelle 31: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^{-3}\AA^2] von **16**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi(1)	25(1)	13(1)	16(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
Bi(2)	24(1)	15(1)	18(1)	3(1)	4(1)	0(1)
Na(1)	25(3)	17(3)	27(3)	3(2)	-3(2)	-1(3)
Na(2)	25(3)	27(4)	30(3)	8(3)	7(3)	5(3)
S(1)	24(1)	24(1)	24(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
S(2)	51(2)	17(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
S(3)	29(1)	16(1)	19(1)	2(1)	4(1)	1(1)
S(4)	27(1)	22(1)	20(1)	5(1)	7(1)	4(1)
S(5)	20(1)	26(1)	20(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
S(6)	38(2)	25(2)	36(1)	13(1)	11(1)	0(1)
S(7)	24(1)	17(1)	16(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
C(11)	22(5)	18(5)	30(5)	-1(4)	14(4)	-1(4)
C(12)	39(6)	27(6)	27(5)	5(4)	8(5)	7(5)
C(13)	52(9)	33(8)	50(7)	-13(6)	36(7)	-3(6)
C(14)	40(7)	50(8)	23(5)	-12(5)	8(5)	-21(6)
C(15)	33(6)	53(9)	28(5)	14(5)	9(5)	-9(6)
C(16)	21(5)	33(7)	34(5)	8(4)	13(5)	-3(4)
C(21)	43(7)	6(5)	28(5)	-5(4)	-1(5)	2(4)
C(22)	42(7)	24(7)	58(8)	1(5)	-7(6)	-10(5)
C(23)	81(11)	45(9)	51(8)	13(7)	-28(8)	-10(8)
C(24)	137(16)	27(8)	26(6)	4(5)	-12(8)	11(8)
C(25)	84(11)	26(7)	40(7)	3(5)	6(7)	8(7)
C(26)	46(7)	30(7)	36(6)	8(5)	13(5)	10(5)
C(31)	30(5)	18(5)	10(4)	0(3)	-1(4)	-6(4)
C(32)	41(6)	18(5)	19(5)	-2(4)	10(4)	2(4)
C(33)	75(9)	16(6)	24(5)	-7(4)	13(6)	-7(6)
C(34)	58(9)	29(8)	40(7)	-1(5)	-19(6)	-28(7)
C(35)	34(7)	46(8)	35(6)	2(5)	-3(5)	-12(6)

Fortsetzung

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(36)	32(6)	33(7)	23(5)	3(4)	6(4)	-1(5)
C(41)	22(5)	13(5)	26(5)	3(4)	10(4)	1(4)
C(42)	28(5)	25(6)	22(4)	3(4)	10(4)	4(5)
C(43)	53(8)	24(6)	30(6)	3(4)	15(5)	5(5)
C(44)	51(8)	33(7)	29(6)	12(5)	33(6)	10(6)
C(45)	39(6)	38(8)	53(7)	3(6)	28(6)	12(6)
C(46)	33(7)	23(6)	47(6)	-4(5)	20(5)	7(5)
C(51)	15(5)	25(6)	20(4)	5(4)	5(4)	-5(4)
C(52)	35(6)	34(7)	27(5)	0(5)	8(5)	-13(5)
C(53)	47(8)	50(9)	42(7)	-23(6)	23(6)	-22(6)
C(54)	50(8)	95(14)	22(6)	-10(7)	5(5)	-31(8)
C(55)	31(8)	102(14)	46(8)	45(8)	-10(6)	-17(8)
C(56)	25(6)	37(7)	36(6)	10(5)	4(5)	3(5)
C(61)	31(6)	17(6)	37(6)	11(5)	-19(5)	-4(4)
C(62)	54(8)	24(6)	38(6)	-4(5)	3(6)	-3(6)
C(63)	65(9)	39(8)	43(7)	-6(6)	20(7)	3(7)
C(64)	119(15)	31(9)	57(9)	-20(7)	-25(10)	31(10)
C(65)	99(14)	27(9)	136(16)	-42(9)	-60(12)	-4(9)
C(66)	54(9)	21(7)	110(12)	-4(7)	-23(8)	-14(6)
C(71)	17(5)	15(5)	21(4)	2(4)	9(4)	0(4)
C(72)	26(5)	32(6)	24(5)	1(4)	11(4)	1(4)
C(73)	39(6)	26(6)	26(5)	-3(4)	14(5)	-2(5)
C(74)	49(7)	46(8)	18(5)	-7(5)	2(5)	-4(6)
C(75)	35(6)	42(7)	25(5)	-10(5)	0(5)	-10(5)
C(76)	24(5)	34(6)	23(5)	-3(4)	1(4)	-11(5)

Tabelle 32: Atomabstände [Å] und Diederwinkel [°] zu den berechneten Ebenen in **16**

E1		E2		E3		E4	
*Bi(2) ^{IV}	0	*Bi(1)	0	*Bi(2) ^{IV}	-0.1953(10)	*Bi(1)	0.1674(9)
*Bi(1)	0	*Bi(2)	0	*S(1)	-0.0395(10)	*S(5)	-0.0321(10)
*Bi(2) ^I	0	*Bi(1) ^I	0	*S(7) ^{IV}	0.1336(12)	*S(7) ^I	-0.0389(11)
*Bi(1) ^V	0	*Bi(2) ^I	0	*S(5) ^{IV}	-0.0533(14)	*S(1)	-0.0428(13)
Na(2) ^I	0	Na(1) ^I	0	*S(6) ^{IV}	0.1544(13)	*S(2)	-0.0536(12)

rms(E1) = 0; rms(E2) = 0; rms(E3) = 0.1298; rms(E4) = 0.084

(*) zur Berechnung der Ebene verwendete Atome

Diederwinkel zwischen zwei berechneten Ebenen:

E1-E2, 177.61° und E3-E4, 124.54(3)°

Ebenengleichungen:

E1, -0.2364(9) x + 4.641(2) y + 12.1653(3) z = 8.1669(12)

E2, 0.2365(9) x + 4.516(2) y + 12.0928(3) z = 8.4225(10)

E3, -3.707(6) x + 14.64(2) y + 10.639(4) z = 7.288(10)

E4, 3.696(6) x - 5.49(2) y + 10.772(3) z = 6.049(8)

4.5. 18-Krone-6 Bismut(III)komplexe

4.5.1. Einkristallstrukturdiskussion von $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]_3[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]$ (**17**)

Die ionische Verbindung $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]_3[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]$ (**17**) wurde von *O. Zipffel* bei der Umsetzung von äquivalenten Mengen $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mit 18-Krone-6 in H_2O unter Erhitzen auf etwa 50 °C erhalten. Farblose Kristalle von **17** konnten aus einer gesättigten, wässrigen Lösung durch Abkühlung auf RT gewonnen werden.

Die Einkristallstruktur von **17** enthält drei verschiedene Bismut(III)komplexe mit Nitratliganden und neutralen 18-Krone-6-Kronenetherliganden (Abb. 41).

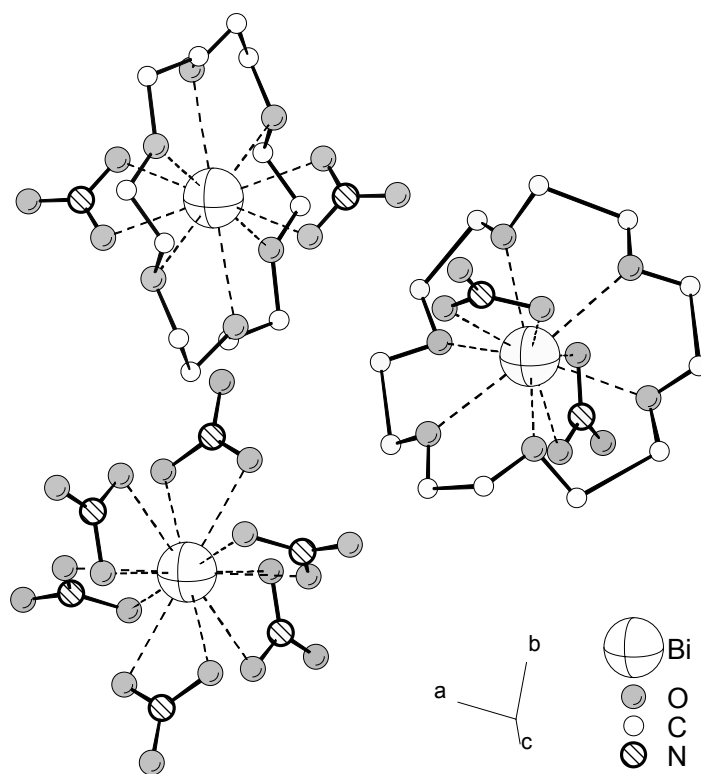


Abb. 41: Die drei verschiedenen Bismut(III)komplexe in Verbindung **17**. Das $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ Kation liegt bezüglich der NO_3^- -Liganden mit einer nicht-spiegelsymmetrischen und spiegelsymmetrischen Konfiguration vor (DIAMOND)

In der Elementarzelle befinden sich insgesamt acht Bismut(III)komplexe: sechs davon sind einfach positiv geladene $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Kationen und zwei sind dreifach negativ geladene Hexanitratobismutat(III)anionen $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, so dass die Elektroneutralität der Verbindung gewahrt bleibt. Die Verbindung **17** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ und viele Atome befinden sich auf speziellen Lagen, auf die bei der folgenden Strukturdiskussion jedes Bismutkomplexes im Einzelnen eingegangen wird.

Die Koordination von zwei gegenüberliegenden Nitratliganden ist im Hexanitratobismutat(III)anion und einem der kationischen Komplexe spiegelsymmetrisch. In dem anderen $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplex koordiniert NO_3^- nicht spiegelsymmetrisch von zwei Seiten. Somit existieren zwei unterschiedliche Konfigurationsisomere des $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexes.

Die sechs Sauerstoffatome eines Kronenetherliganden in der Struktur von **17** führen zu einer intramolekularen elektronischen Absättigung des Bi(III)-Zentrums und verhindern dadurch die Entstehung heteroatomverbrückter polymerer Kettenstrukturen, die im festen Zustand, wie bereits bei **9a** und **16** diskutiert, oft bei Organobismutverbindungen mit Lewis-basischen, donoratomhaltigen Liganden vorkommen.

Der bezüglich der Nitratliganden nicht spiegelsymmetrisch konfigurierte $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplex besitzt ein zentrales Bismutatatom (Bi1), dass auf einer Spiegelebene senkrecht zur b-Achse liegt mit den Koordinaten (x, -0.5, z) (4i) (Abb. 42). Diese Spiegelebene zerteilt den Kronenetherliganden in zwei Hälften. Es handelt sich um einen erstmals synthetisierten beinahe symmetrischen Kronenetherbismutkomplex (Bi1), mit jeweils einem NO_3^- -Ligand auf jeder Seite des Kronenetherliganden. Einer der NO_3^- -Liganden ist folglich auf der Seite des Kronenethers lokalisiert auf der sich möglicherweise auch das freie Elektronenpaar des Bismutatoms befindet, welches dadurch idealerweise direkt auf das positiv polarisierte Stickstoffatom des NO_3^- -Liganden zeigt. Der Kronenetherligand ist gekrümmt und weicht daher von einer idealen D_{3d} -Symmetrie ab. Dennoch liegt das Bismutatom annähernd zentral in der Ebene, die durch die sechs Sauerstoffatome des Kronenethers gebildet wird. Daher kann die Koordinationsgeometrie des Bi1-Komplexes auch als verzerrt hexagonal bipyramidal bezeichnet werden, mit den NO_3^- -Liganden auf den axialen Positionen der Bipyramide.

In einer verwandten Struktur mit dem Kation $[\text{BiCl}_2(18\text{-Krone-6})]^+$ liegt zwar eine ähnliche Kronenetherkrümmung vor, jedoch befindet sich das Bismutatom nicht direkt in der approximierten Ebene des 18-Krone-6-Liganden [115]. Im Wesentlichen unterscheidet sich dieses Dichlorderivat von dem Dinitratderivat (**17**) dadurch, dass sich die zwei Chlorliganden

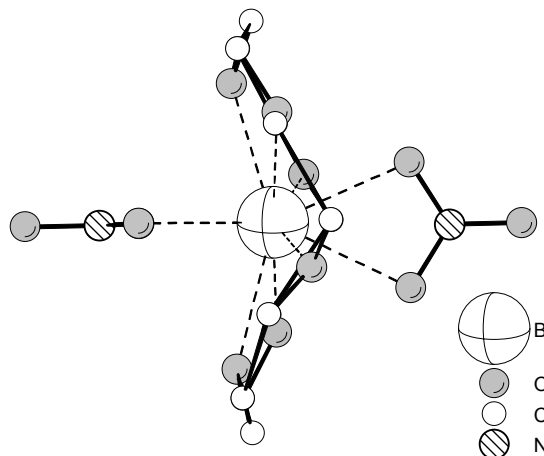


Abb. 42: Darstellung des gewölbten $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexes in **17** (DIAMOND)

auf derselben Seite des asymmetrischen Kronenetherbismutkomplexes befinden. Es ist also anzunehmen, dass das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar am dreiwertigen Bismut in dem Dichlorderivat durch den gewölbten Kronenetherring hindurch gerichtet ist.

Da die Struktur des neutralen 18-Krone-6-Liganden in dem $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplex von **17** fehlgeordnet ist, wird nicht näher auf die C–O- und C–C-Bindungslängen eingegangen. In der Übereinanderlagerung der zwei Strukturen dieser Fehlordnung liegen zwölf Sauerstoffatome dicht nebeneinander vor und auf ein Sauerstoffatom folgt jeweils alternierend eine Methylen-Einheit (Abb. 43). Die Fehlordnung konnte in Hinblick auf die Sauerstoffatome gelöst werden, jedoch ist es nicht möglich gewesen, die Elektronendichte der Kohlenstoffatome des 18-Krone-6-Liganden auf jeweils zwei nahe zusammenliegende Positionen zu verteilen. In den Abbildungen des $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexes ist zur besseren Übersicht nur eine der beiden fehlgeordneten 18-Krone-6-Strukturen dargestellt (Abb. 41, 42, 46). Die gemittelten Parameter sind C–C (1.88 Å) C–O (1.24 Å), C–C–O (106°) und C–O–C (99°).

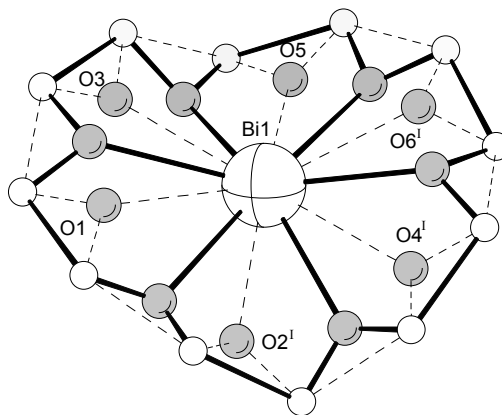


Abb. 43: Fehlordnung im gewölbten $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplex in **17** (DIAMOND)

Die Bi····O-Kontakte zwischen dem Bismutatom Bi1 und dem Kronenetherliganden reichen von 2.50(2) Å bis 2.67(2) Å. Sie sind damit kürzer als die koordinativen Bi····O-Bindungen in $\text{BiBr}_3(\text{THF})_3$ mit 2.600(8) Å bis 2.700(7) Å [116] und erreichen fast den Bereich der Bi–O-Bindungslängen, wie in den beiden isomorphen kettenartigen Verbindungen $\text{Et}_2\text{Bi}(\text{OC}_6\text{F}_5)$ mit 2.4105(7) Å und $\text{Et}_2\text{Bi}(\text{OPh})$ mit 2.382(7) Å [117]. Der van-der-Waals-Abstand zwischen Bismutatom und Sauerstoffatom beträgt 3.67 Å [95] und liegt somit mehr als 1.0 Å über den ermittelten Werten in **17**. Der Durchmesser eines 18-Krone-6-Liganden ist daher wahrscheinlich gerade groß genug, dass der 18-Krone-6-Ligand ein Bismutatom aufnehmen kann. In der Literatur gibt es, mit Ausnahme des erwähnten $[\text{BiCl}_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexes [115], einige Verbindungen, in denen der Kronenetherligand (18-Krone-6, 15-Krone-5 und 12-Krone-4) [115, 118a] neben dem Bismutatom lokalisiert ist, so auch in der im Anschluss besprochenen Verbindung **18**, die unter milderer Reaktionsbedingungen mit den gleichen Reaktanden dargestellt wurde.

Die Bi····O-Kontakte zu den Nitratliganden der beiden Kronenetherkomplexe in **17** liegen zwischen 2.420(10) Å und 2.548(12) Å. In dem Hexanitratobismutat(III)anion von **17**

ergeben die Bi...O Kontakte 2.576(7) Å bis 2.693(13) Å. Verglichen mit anderen Bismutnitratkomplexen, wie $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(12\text{-Krone-4})]$ mit Werten zwischen 2.38(2) Å und 2.56(2) Å zeigt sich die Tendenz, dass mit einer größeren negativen Gesamtladung (höhere Anzahl NO_3^- -Liganden) die Bi...O-Kontakte länger werden [118a].

In der spiegelsymmetrischen Konfiguration des $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexes (Bi2) bezüglich der NO_3^- -Liganden (Abb. 44) liegt das Bismutatatom genau im Zentrum eines planaren Kronenethers. Die Planarität des 18-Krone-6-Liganden wird jedoch durch die kristallographische Symmetrie betreffend der speziellen Lage dieses Komplexes hervorgerufen. Das zentrale Bismutatatom Bi2 liegt direkt auf einer zweizähligen Drehachse in b-Richtung (Blickrichtung) und zusätzlich auf einer Spiegelebene senkrecht zur Drehachse mit den Koordinaten (0.5, 0.5, 0) (2a). Bedingt durch die Planarität sind die großen Temperaturfaktoren des Kronenetherliganden ein Anzeichen dafür, dass die Symmetrie des Kronenetherkomplexes nicht so hoch ist, wie die Symmetrie der speziellen Lage auf der er sich befindet. Somit handelt es sich bei diesem Kronenether um einen in Wirklichkeit gewölbten Liganden. Jedoch verleihen die spiegelsymmetrisch auf der zweizähligen Drehachse vorliegenden NO_3^- -Liganden dem gesamten Komplex annäherungsweise eine höhere Symmetrie als der 18-Krone-6-Ligand annimmt.

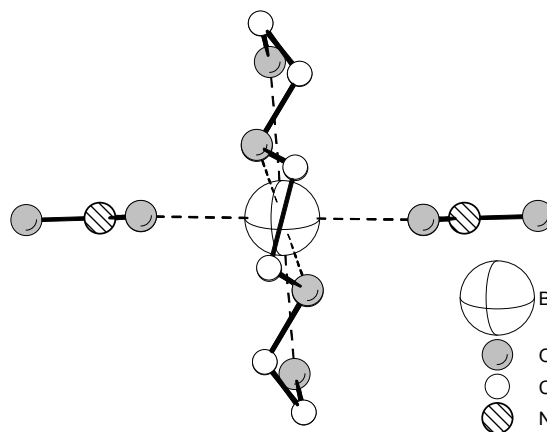


Abb. 44: Darstellung des $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexes in **17** mit planarem, fehlgeordnetem Kronenether (DIAMOND)

Nach der Perkins N-X-L Nomenklatur [19a] für hypervalente Metallkomplexe lassen sich beide kationischen $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexe in der Verbindung **17** als 20-Bi-10 Komplexe auffassen.

Das Hexanitratobismutat(III)anion in **17** besitzt oktaedrisch um das zentrale Bismutatatom Bi3 angeordnete NO_3^- -Liganden, von denen jeweils zwei gegenüberliegende spiegelsymmetrisch zueinander sind (Abb. 45). Dieser 24-Bi-12 Komplex weist analog zu den beiden Kronenetherkomplexen ebenfalls kein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar auf. Die koordinativen Bi...O-Bindungen zeigen eine Variationsbreite von 2.576(7) Å bis 2.693(13) Å. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein NO_3^- -Ligand an der Stelle an das Bismutatatom Bi3 koordiniert, wo das freie Elektronenpaar von Bi3 lokalisiert ist. Dadurch würde das freie Elektronenpaar des Bi3 an das Stickstoffatom des speziellen NO_3^- -Liganden

und die beiden Sauerstoffatome chelatartig an das Bismutatatom koordinieren. Dieses würde den Lewis-amphoteren Charakter des dreiwertigen Bismuts unterstreichen [19c] und die ungewöhnliche Eigenschaft der NO_3^- -Liganden erklären, an gegenüberliegenden Stellen zu koordinieren, die beispielsweise nicht von den Halogenidliganden in dem oben vorgestellten $[\text{BiCl}_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplex [115] bevorzugt werden. In diesem Fall wäre solch ein asymmetrischer NO_3^- -Ligand, aufgrund der speziellen Lage des Atoms Bi3 in **17** (monokline Raumgruppe $C2/m$) fehlgeordnet.

Das Bismutatatom Bi3 liegt auf einer horizontalen Spiegelebene senkrecht zu einer zweizähligen Achse in b-Richtung mit den Koordinaten (0.5, 0, -0.5) (2*d*).

Eine ORTEP-Darstellung von **17** gibt zusätzlich zur Bezeichnung der Atome die anisotropen Temperaturfaktoren wieder (Abb. 46). Die erwähnte Übereinanderlagerung fehlgeordneter Kohlenstoffatome in dem gewölbten Kronenetherkomplex spiegelt sich hier in vergrößerten Schwingungsellipsoiden wider. Der planare, fehlgeordnete Kronenetherkomplex weist die größten Schwingungsellipsoide auf und liegt aber auch auf einer hochsymmetrischen Lage (2/m) mit noch kleinerer Besetzungszahl (2*a*). Der Nitratkomplex besitzt normale

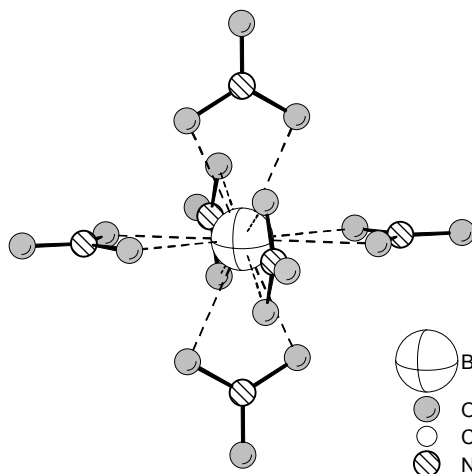


Abb. 45: Das $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ -Anion in **17** (DIAMOND)

Schwingungsellipsoide mit der zu erwartenden Anisotropie, verursacht durch eine stärkere Valenz- als Streckschwingung, vor allem die Sauerstoffatome O52, O63 und O72 betreffend.

Die N–O-Bindungen der drei geladenen Komplexe in Verbindung **17** liegen zwischen 1.079(13) Å und 1.261(9) Å.

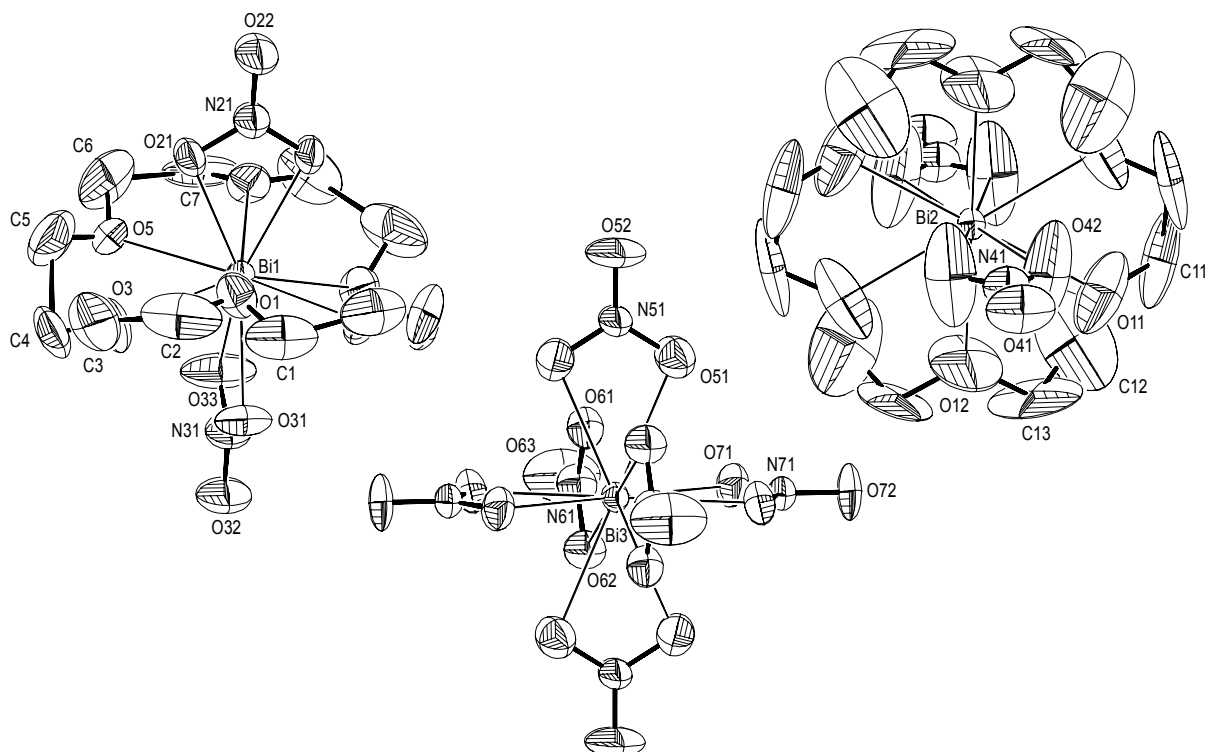


Abb. 46: Die ORTEP-Darstellung von $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]_3[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]$ (**17**) mit der Bezeichnung aller symmetrieunabhängigen Atome (ZORTEP, Schwingungsellipsoide, 30 %)

Anstelle der O-Bi-O-Winkel zwischen zwei Nitratligenanden wurden die N-Bi-N-Winkel berechnet. Der gewölbte 18-Krone-6-Komplex besitzt nahezu linear angeordnete NO_3^- -Liganden mit einem N21-Bi1-N31-Winkel von $178.1(4)^\circ$, während die anderen beiden Komplexe symmetriebedingt N-Bi-N-Winkel von genau 180° aufweisen.

Die drei verschiedenen O-Bi-O-Winkel in **17** in Bezug auf die Kronenether betragen durchschnittlich 62.0° (ortho), 120.1° (meta) und 160.1° (para). (Beim letzten Winkel wurden nur die Werte ungleich 180° im gewölbten Kronenether gemittelt.) Alle Winkelwerte des planaren Kronenethers sind leicht beeinflusst durch die Fehlordnung.

Ein Ausschnitt des Inhaltes der Elementarzelle von **17** mit Blick entlang der c-Achse zeigt die Ebenen der gewölbten 18-Krone-6-Liganden (Abb. 47). Die planaren 18-Krone-6-Liganden befinden sich in der Mitte der beiden Flächen senkrecht zur c-Achse. Die nicht planaren 18-Krone-6-Liganden weisen mit konkaven Wölbungen zueinander, jeweils versetzt um $b/2$, so dass die NO_3^- -Liganden aufeinanderfolgender Komplexe in b-Richtung auf einer zweizähligen Schraubenachse hintereinander aufgereiht sind. Die Ursache dafür, dass die NO_3^- -Liganden nur in dem einen Kronenetherkomplex spiegelbildlich koordinieren, liegt möglicherweise an Packungseffekten, und daran, dass beide Konfigurationen energetisch ähnlich sind.

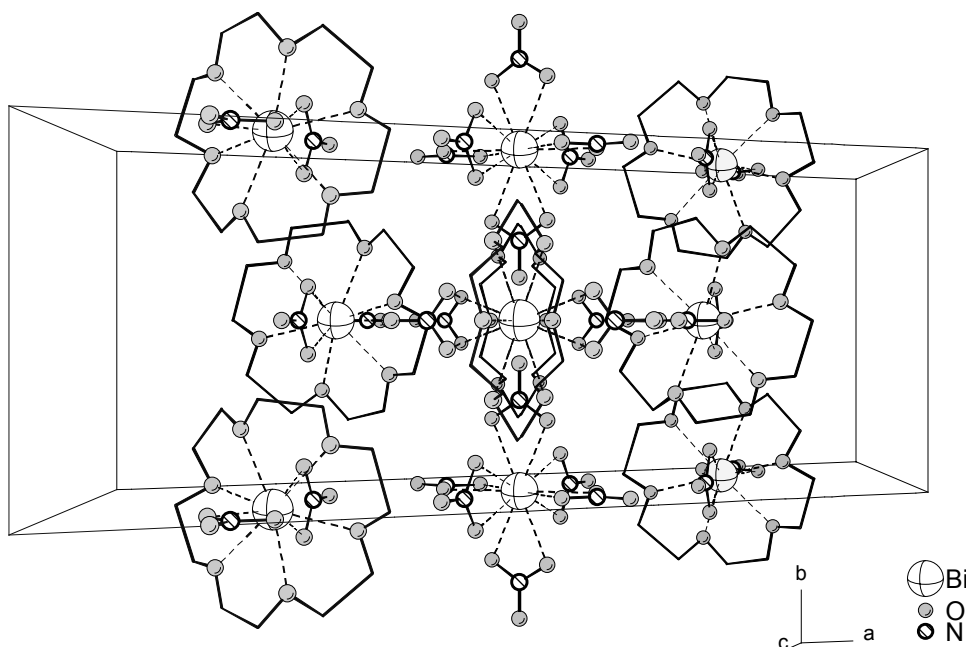


Abb. 47: Ausschnitt des Inhaltes der Elementarzelle von **17** mit Blick in Richtung der c-Achse, senkrecht auf die Ebenen der gewölbten 18-Krone-6 Liganden mit den planaren 18-Krone-6 Liganden auf den Flächen senkrecht zur c-Achse (DIAMOND)

In dem Einkristall der Verbindung **17** ist kein Lösungsmittel (H_2O) mitkristallisiert und es kommt nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Im Gegensatz dazu enthält die Einkristallstruktur von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_3 \cdot 18\text{-Krone-6}$ [118b] drei koordinierende Wassermoleküle, die an jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen (2.835 Å bis 2.862 Å) beteiligt sind (Abb. 48). Die verbrückenden Wasserstoffatome konnten jedoch nicht lokalisiert werden.

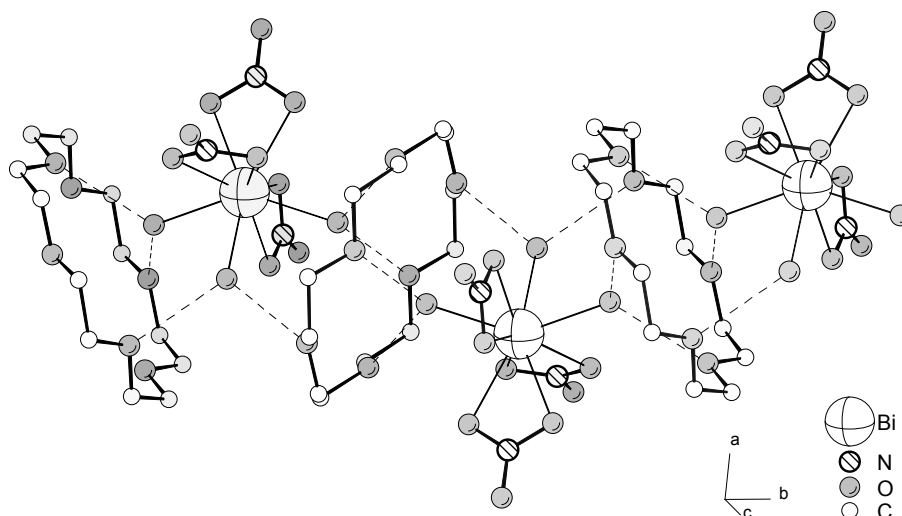


Abb. 48: Kettenartige Struktur des neutralen Komplexes $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_3 \cdot 18\text{-Krone-6}$ [118b] mit dreifach H_2O -verbrückten 18-Krone-6-Molekülen (DIAMOND)

Insgesamt sechs Wasserstoffbrücken verbinden den Triaquotrinitratobismut(III)-Komplex mit zwei benachbarten 18-Krone-6-Molekülen, die nicht direkt an das Bi-Atom koordinieren. Die H_2O -Liganden besitzen also die Doppelfunktion, an das Bismutatatom zu koordinieren und gleichfalls zwei Kronenethermoleküle zu verbrücken. Durch diese verzweigende H_2O -Verbrückung kommt es zu einer sandwichartigen Kettenstruktur im Festkörper. Das Bismutatatom hat die Koordinationszahl 9 und besitzt die Koordinationsgeometrie eines einfach überkappten Antiprismas (Abb. 49) [118b]. Zum Vergleich ist in Abbildung 50 der Bismutkomplex mit BiI aus Verbindung 17 dargestellt. Hier handelt es sich bei analoger Zuordnung der geometrischen Positionen im verzerrten Polyeder ebenfalls um eine vieratomige Grundfläche, jedoch bilden fünf Sauerstoffatome die obere Fläche und ein Sauerstoffatom des Nitratanions befindet sich annähernd zentral darüber.

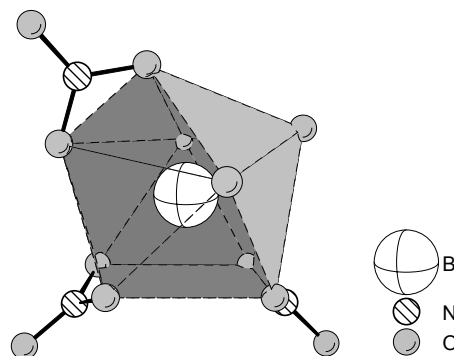


Abb. 49: Koordinationspolyeder des $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_3$ -Komplexes ist ein verzerrtes einseitig (oben) überkapptes Antiprisma [118b] (DIAMOND)

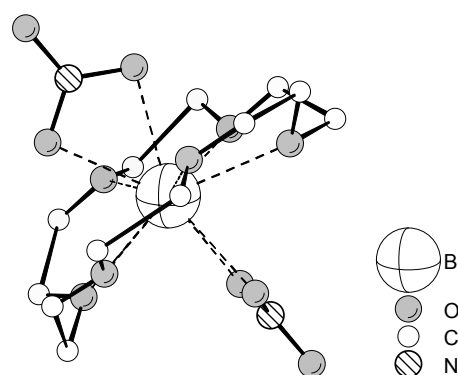


Abb. 50: Zum Vergleich mit der Abbildung 49: Die Koordinationsgeometrie des $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^-$ -Komplexes in 17 (DIAMOND)

Die Verbindung $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_3 \cdot (18\text{-Krone-6})$ wurde durch Reaktion äquimolarer Mengen $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und 18-Krone-6 in dem Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_3\text{OH}$ (3:1) synthetisiert [118b] (Abb. 48, 49 und 51). Im Vergleich zur Darstellung des Komplexes 17, in dem 18-Krone-6 als Ligand an das Bismutatatom koordiniert, wurde bei der Synthese der H_2O -verbrückten Kettenstruktur nicht erhitzt.

Eine als Halbsandwichkomplex bezeichnete Struktur des dreiwertigen Bismuts mit einem stickstoffhaltigen Makrozyklus wurde 1995 erstmalig synthetisiert [119]. In *fac*- $[\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NMe})_3]$ wird das Bismutatatom oktaedrisch von drei Chloratomen auf der einen Seite und den drei Stickstoffatomen des Makrozyklus auf der anderen Seite koordiniert. Die Chloratome sind erwartungsgemäß [108] in *trans*-Stellung zu den Stickstoffatomen. Der Abstand des Bismutatoms von seiner orthogonalen Projektion in der Ebene, in der die

Stickstoffatome (1.82 Å) liegen, ist größer als der Abstand bezüglich der Ebene der Chloratome (1.11 Å). Der Makrozyklus ist mit nur neun Ringatomen zu klein, um das Bismutatatom zu umschließen.

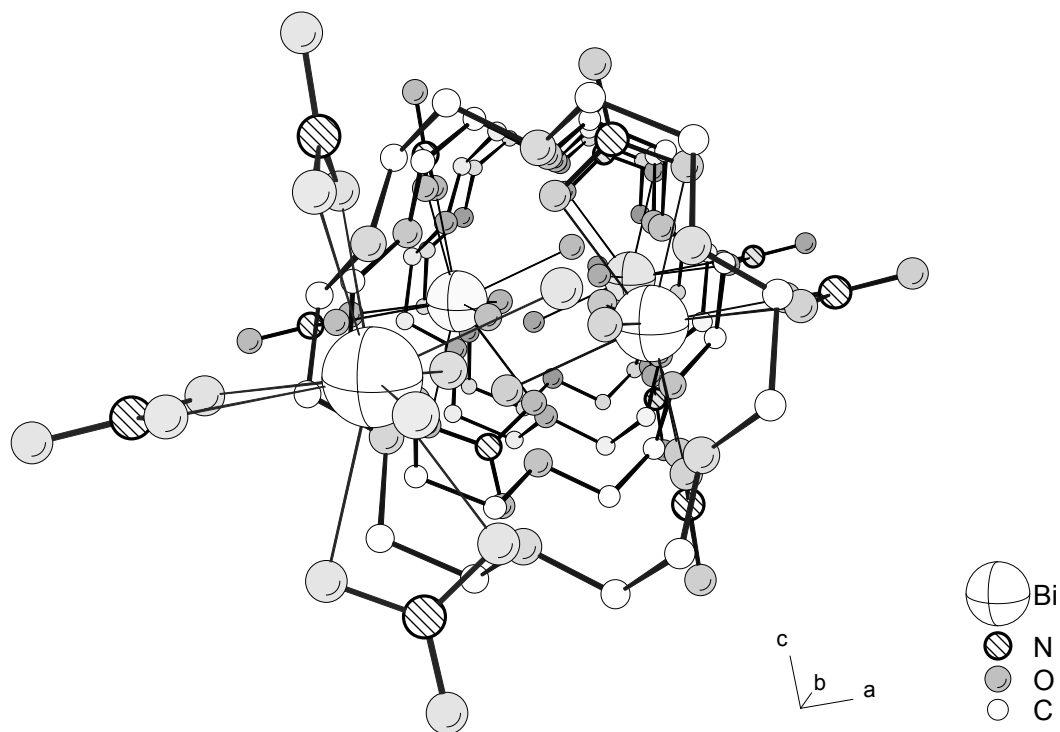


Abb. 51: Blick entlang der kettenartig ausgerichteten Struktur (b-Richtung) des wasserverbrückten 18-Krone-6- und $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3(\text{OH}_2)_3$ -Komplexes [118b] (DIAMOND)

4.5.2. Einkristallröntgenstrukturanalyse von **17**

Ein farbloser Einkristall von $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]_3[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]$ (**17**) wurde unter dem Mikroskop selektiert, der aus einer gesättigten wässrigen Lösung bei RT erhalten worden war. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgte mit einem Siemens SMART CCD Diffraktometer (MoK_α 0.71073 Å, ω -Scanmodus). Dabei konnte eine monokline Elementarzelle mit den Parametern $a = 28.8740(2)$ Å, $b = 11.1764(2)$ Å, $c = 12.05220(10)$ Å, $\beta = 112.8950(10)^\circ$ und $V = 3582.93(7)$ Å³ bestimmt werden. Die Zellparameter wurden anhand von 8192 Reflexen im Bereich zwischen $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$ ermittelt. An den Intensitäten des Rohdatensatzes wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt [67]. Systematische Auslöschungen der Strukturamplituden deuteten auf die Raumgruppe $C2/m$. Ein erstes Strukturmodell wurde mittels Direkter Methoden (SHELXS-97) [71] erstellt. Sukzessiv berechnete Differenz-Fouriersynthesen (SHELXL-97) [73] führten zu den Positionen der noch fehlenden Nichtwasserstoffatome und zur Strukturlösung. Kleinst-Fehlerquadrat Verfeinerung wurde unter Minimierung der Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]$, $a = 0.0659$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ durchgeführt. Der Datensatz von **17** wurde einer empirischen Absorptionskorrektur (SADABS) [68b] unterzogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, wobei es notwendig war die Bindungslängen (O11–C11, O11–C12, O11–C12, O12–C13, O12–C13, O12–C13^{IV}; ^{IV} = x, –y + 1, z) zwischen den Atomen des planaren 18-Krone-6 Liganden um das Bismutatome Bi2 einander anzunähern (SADI, SHELXL-97). Der 18-Krone-6 Ligand des Bismutatoms Bi1 wurde fehlgeordnet verfeinert, so dass sich die Anzahl der Sauerstoffatompositionen in der Fehlordnung verdoppelte. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen (C–H = 0.96 Å) mit festgelegten isotropen Temperaturfaktoren ($U_{iso} = 0.08$ Å²) berechnet. Nach dem letzten Verfeinerungszyklus ergaben sich die Residualwerte $R_1 = 0.0451$ und $wR_2 = 0.1075$ auf Basis von 3075 Reflexen für die galt $I > 2\sigma(I)$ und anhand 298 verfeinerter Parameter.

Die geometrischen Parameter der Verbindung **17** wurden ermittelt (PLATON) [76], selektierte Werte davon tabelliert (CIFTAB) [93], (TABELLE) [94] und ORTEP-Darstellungen angefertigt (ZORTEP) [77]. Die Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Die weiteren Tabellen enthalten Atomkoordinaten, Bindungslängen, selektierte Abstände des Strukturmodells, Bindungswinkel, Temperaturfaktoren und Ebenenparameter bezüglich der Koordinationssphäre um die Bismutatome Bi1 und Bi2.

Tabelle 33: Parameter des Einkristalls, der Datensammlung und der Strukturverfeinerung

Verbindung (Messbezeichnung)	17 (stm56)
Summenformel	C ₁₈ H ₃₆ Bi ₂ N ₆ O ₂₇
Molmasse [g/mol]	1186.5
Kristalldimensionen [mm]	0.44 x 0.42 x 0.34
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
<i>a</i> [Å]	28.8740(2)
<i>b</i> [Å]	11.1764(2)
<i>c</i> [Å]	12.05220(10)
α [°]	90
β [°]	112.8950(10)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3582.93(7)
Z (Formeleinheiten)	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	2.200
<i>F</i> (000)	2272
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	9.916
Diffraktometer	SMART CCD
Messtemperatur [K]	173(2)
Messbereich [°]	3 ≤ 2 θ ≤ 55
gemessene / unabhng. Reflexe	13789 / 4329 (<i>R</i> _{int} = 0.0674)
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3075
Indexbereich	<i>h</i> = -36 → 37, <i>k</i> = -14 → 14, <i>l</i> = -15 → 14
Daten / Restraints / Parameter	4329 / 6 / 298
<i>R</i> ₁ <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) / alle Daten ^a	0.0451 / 0.0720
<i>wR</i> ₂ <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) / alle Daten ^b	0.1075 / 0.1214
Goodness of fit (<i>S</i>) ^c	1.009
Restel-dichte, max. / min. [e Å ⁻³]	0.789 / -2.281
Absorptionskorrekt., max. / min.	SADABS; 0.1995 / 0.0709

$$^a R_1 = \sum(|F_O| - |F_C|) / \sum |F_O|; \quad ^b wR_2 = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / \sum w |F_O|^2]^{1/2}$$

$$^c S = [\sum w(|F_O| - |F_C|)^2 / (n - p)]^{1/2}$$

Tabelle 34: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von **17**

Atom	x [10 ⁻⁴]	y [10 ⁻⁴]	z [10 ⁻⁴]	U_{eq}^{a} [10 ⁻³ Å ²]
Bi(1)	2736(1)	-5000	-7116(1)	48(1)
Bi(2)	5000	5000	0	43(1)
Bi(3)	5000	0	-5000	47(1)
O(1)	3500(6)	-5540(16)	-5311(16)	95(5)
O(2)	3409(9)	-6585(17)	-6117(19)	101(6)
O(3)	3080(9)	-7137(16)	-7020(20)	102(6)
O(4)	2531(10)	-7081(15)	-7990(20)	128(9)
O(5)	2078(8)	-6736(16)	-8197(17)	87(5)
O(6)	1787(5)	-5550(15)	-8081(15)	91(5)
C(1)	3911(8)	-5000	-4950(20)	150(12)
C(2)	3721(8)	-6530(20)	-5052(16)	185(12)
C(3)	3337(10)	-7639(18)	-6210(30)	201(13)
C(4)	2853(9)	-7954(14)	-7769(19)	163(9)
C(5)	2172(10)	-7730(20)	-7940(20)	202(14)
C(6)	1622(6)	-6624(18)	-8421(17)	164(8)
C(7)	1428(7)	-5000	-8864(18)	152(13)
O(11)	5289(7)	7057(14)	-528(14)	224(9)
O(12)	5382(15)	5000	-1540(30)	330(20)
C(11)	5025(11)	8089(13)	-670(20)	260(20)
C(12)	5187(13)	6840(30)	-1710(20)	340(20)
C(13)	5510(10)	6120(18)	-1860(20)	300(20)
N(21)	2412(6)	-5000	-5115(12)	79(4)
O(21)	2494(3)	-5956(5)	-5551(7)	86(2)
O(22)	2275(6)	-5000	-4257(12)	117(5)
N(31)	3030(6)	-5000	-9203(13)	88(4)
O(31)	3337(4)	-5000	-8138(11)	106(4)
O(32)	3168(6)	-5000	-10022(13)	130(5)
O(33)	2581(5)	-5000	-9346(11)	152(7)
N(41)	6036(5)	5000	1768(12)	83(4)
O(41)	6448(4)	5000	2503(12)	149(7)
O(42)	5807(5)	5766(13)	1350(16)	275(11)
N(51)	4346(6)	0	-3537(13)	82(4)
O(51)	4476(3)	957(7)	-3876(7)	96(2)
O(52)	4098(10)	0	-2960(20)	207(10)
N(61)	4069(5)	0	-7395(11)	76(3)
O(61)	4054(4)	0	-6378(9)	77(3)
O(62)	4498(5)	0	-7408(11)	97(4)
O(63)	3688(6)	0	-8305(11)	172(8)
N(71)	5000	2662(10)	-5000	59(3)
O(71)	4656(3)	2089(6)	-5808(7)	81(2)
O(72)	5000	3740(8)	-5000	116(4)

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors.

Tabelle 35: Bindungslängen und Atomabstände [Å] von **17**

Bi(1)-O(1)	2.50(2)	O(2)-C(2)	1.25(3)	O(12)-C(13)	1.40(2)
Bi(1)-O(2) ^I	2.56(2)	O(2)-C(3)	1.19(3)	C(11)-C(11) ^{II}	1.67(4)
Bi(1)-O(3)	2.57(2)	O(3)-C(3)	1.12(3)	C(12)-C(13)	1.30(3)
Bi(1)-O(4) ^I	2.53(2)	O(3)-C(4)	1.27(3)	N(21)-O(21)	1.253(8)
Bi(1)-O(5)	2.67(2)	O(4)-C(4)	1.30(3)	N(21)-O(22)	1.242(14)
Bi(1)-O(6) ^I	2.60(2)	O(4)-C(5)	1.29(2)	N(31)-O(31)	1.24(2)
Bi(1)-O(21)	2.492(6)	O(5)-C(5)	1.16(3)	N(31)-O(32)	1.20(2)
Bi(1)-O(31)	2.489(10)	O(5)-C(6)	1.24(2)	N(31)-O(33)	1.24(2)
Bi(1)-O(33)	2.548(12)	O(6)-C(6)	1.30(2)	N(41)-O(41)	1.17(2)
Bi(2)-O(11)	2.608(13)	O(6)-C(7)	1.26(2)	N(41)-O(42)	1.079(13)
Bi(2)-O(12)	2.50(2)	C(1)-C(2)	1.78(3)	N(51)-O(51)	1.252(9)
Bi(2)-O(42)	2.420(10)	C(2)-C(3)	1.87(3)	N(51)-O(52)	1.176(14)
Bi(3)-O(51)	2.621(7)	C(3)-C(4)	1.89(3)	N(61)-O(61)	1.245(14)
Bi(3)-O(61)	2.586(11)	C(4)-C(5)	1.91(3)	N(61)-O(62)	1.24(2)
Bi(3)-O(62)	2.693(13)	C(5)-C(6)	1.92(3)	N(61)-O(63)	1.21(2)
Bi(3)-O(71)	2.576(7)	C(6)-C(7)	1.91(2)	N(71)-O(71)	1.261(9)
O(1)-C(1)	1.25(2)	O(11)-C(11)	1.36(2)	N(71)-O(72)	1.205(14)
O(1)-C(2)	1.25(2)	O(11)-C(12)	1.36(2)		

Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atomlagen: (^I) x, -y - 1, z; (^{II}) -x + 1, y, -z; (^{III}) -x + 1, -y + 1, -z; (^{IV}) x, -y + 1, z; (^V) -x + 1, y, -z - 1; (^{VI}) -x + 1, -y, -z - 1; (^{VII}) x, -y, z

Tabelle 36: Bindungswinkel [°] von **17**

N(21)-Bi(1)-N(31)	178.1(4)	C(6)-O(6)-Bi(1)	123.6(13)
O(1)-Bi(1)-O(2) ^I	60.4(7)	O(1)-C(1)-C(2) ^I	102(2)
O(1)-Bi(1)-O(3)	62.6(6)	C(2) ^I -C(1)-C(2)	147(2)
O(1)-Bi(1)-O(4) ^I	124.8(8)	O(2)-C(2)-C(1)	101(2)
O(1)-Bi(1)-O(5)	118.0(7)	O(1)-C(2)-C(3)	108(2)
O(1)-Bi(1)-O(6) ^I	150.2(8)	C(1)-C(2)-C(3)	140(2)
O(2) ^I -Bi(1)-O(3)	114.4(8)	O(3)-C(3)-C(2)	108(2)
O(2) ^I -Bi(1)-O(4) ^I	64.6(9)	O(2)-C(3)-C(4)	108(2)
O(2) ^I -Bi(1)-O(5)	176.2(8)	C(2)-C(3)-C(4)	149(2)
O(2) ^I -Bi(1)-O(6) ^I	121.5(6)	O(4)-C(4)-C(3)	105(2)
O(3)-Bi(1)-O(4) ^I	153.8(7)	O(3)-C(4)-C(5)	101.9(14)
O(3)-Bi(1)-O(5)	62.4(6)	C(3)-C(4)-C(5)	114.3(12)
O(3)-Bi(1)-O(6) ^I	124.1(7)	O(5)-C(5)-C(4)	106(2)
O(4) ^I -Bi(1)-O(5)	117.2(7)	O(4)-C(5)-C(6)	102(2)
O(4) ^I -Bi(1)-O(6) ^I	64.0(6)	C(4)-C(5)-C(6)	144(2)
O(5)-Bi(1)-O(6) ^I	61.8(9)	O(5)-C(6)-C(7)	109(2)
O(21)-Bi(1)-O(31)	146.1(3)	O(6)-C(6)-C(5)	110.1(14)
O(21)-Bi(1)-O(33)	144.3(3)	C(7)-C(6)-C(5)	144.7(13)
O(42) ^{II} -Bi(2)-O(42)	138.6(7)	O(6)-C(7)-C(6) ^I	100.9(14)
O(42)-Bi(2)-O(42) ^{III}	180.0(5)	C(6)-C(7)-C(6) ^I	143(2)
O(11)-Bi(2)-O(11) ^{II}	56.4(8)	C(11)-O(11)-C(12)	98(2)
O(11)-Bi(2)-O(11) ^{III}	179.999(1)	C(11)-O(11)-Bi(2)	124.1(14)
O(11)-Bi(2)-O(11) ^{IV}	123.6(8)	C(12)-O(11)-Bi(2)	98(2)
O(11)-Bi(2)-O(12)	62.8(4)	C(13) ^{IV} -O(12)-C(13)	126(2)
O(11)-Bi(2)-O(12) ^{III}	117.2(4)	C(13)-O(12)-Bi(2)	116.5(10)
O(12)-Bi(2)-O(11) ^{IV}	62.8(4)	O(11)-C(11)-C(11) ^{II}	98(2)
O(51)-Bi(3)-O(51) ^{VI}	179.999(1)	C(13)-C(12)-O(11)	113(3)
O(51)-Bi(3)-O(51) ^V	131.9(3)	C(12)-C(13)-O(12)	103(2)
O(61)-Bi(3)-O(61) ^{VI}	179.999(1)	O(22)-N(21)-O(21)	121.5(6)
O(61)-Bi(3)-O(62) ^{VI}	133.1(3)	O(21) ^I -N(21)-O(21)	116.9(11)

Fortsetzung

O(62)-Bi(3)-O(62) ^{VI}	179.999(1)	N(21)-O(21)-Bi(1)	96.1(6)
O(62)-Bi(3)-O(61) ^{VI}	133.1(3)	O(32)-N(31)-O(33)	123(2)
O(71)-Bi(3)-O(71) ^{VI}	179.998(2)	O(32)-N(31)-O(31)	121(2)
O(71)-Bi(3)-O(71) ^{VII}	130.1(4)	O(33)-N(31)-O(31)	115.5(13)
C(1)-O(1)-C(2)	91(2)	N(31)-O(31)-Bi(1)	99.0(9)
C(1)-O(1)-Bi(1)	126(2)	N(31)-O(33)-Bi(1)	96.3(10)
C(2)-O(1)-Bi(1)	129(2)	O(42)-N(41)-O(42) ^{IV}	105(2)
C(3)-O(2)-C(2)	100(2)	O(42)-N(41)-O(41)	127.5(8)
C(3)-O(2)-Bi(1)	125(2)	N(41)-O(42)-Bi(2)	106.8(10)
C(2)-O(2)-Bi(1)	124(2)	O(42) ^{IV} -O(42)-Bi(2)	69.3(3)
C(3)-O(3)-C(4)	104(2)	O(52)-N(51)-O(51)	121.4(6)
C(3)-O(3)-Bi(1)	128(2)	O(51) ^{VII} -N(51)-O(51)	117.2(11)
C(4)-O(3)-Bi(1)	123(2)	N(51)-O(51)-Bi(3)	97.2(6)
C(5)-O(4)-C(4)	95(2)	O(63)-N(61)-O(62)	123.1(14)
C(5)-O(4)-Bi(1)	124(2)	O(63)-N(61)-O(61)	121(2)
C(4)-O(4)-Bi(1)	125(2)	O(62)-N(61)-O(61)	115.4(13)
C(5)-O(5)-C(6)	106(2)	N(61)-O(61)-Bi(3)	101.5(9)
C(5)-O(5)-Bi(1)	121(2)	N(61)-O(62)-Bi(3)	96.2(8)
C(6)-O(5)-Bi(1)	122(2)	O(72)-N(71)-O(71)	120.5(6)
C(7)-O(6)-C(6)	97.0(14)	O(71)-N(71)-O(71) ^V	119.0(11)
C(7)-O(6)-Bi(1)	129.6(12)	N(71)-O(71)-Bi(3)	95.5(6)

Tabelle 37: Anisotrope Temperaturfaktoren [10^{-3}\AA^2] von **17**

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi(1)	51(1)	45(1)	50(1)	0	21(1)	0
Bi(2)	47(1)	43(1)	33(1)	0	9(1)	0
Bi(3)	61(1)	39(1)	43(1)	0	24(1)	0
O(1)	71(9)	93(12)	108(13)	-25(9)	19(9)	7(9)
O(2)	139(17)	85(13)	84(13)	22(11)	51(13)	57(13)
O(3)	119(16)	52(10)	111(15)	0(10)	19(12)	36(11)
O(4)	140(20)	56(11)	230(30)	-46(13)	120(20)	-38(12)
O(5)	88(13)	75(11)	113(13)	-8(10)	57(10)	-24(10)
O(6)	53(8)	96(12)	122(13)	-16(9)	32(9)	-19(8)
C(1)	68(13)	290(40)	71(14)	0	7(9)	0
C(2)	148(17)	300(30)	119(15)	122(19)	66(13)	130(20)
C(3)	230(30)	97(16)	320(40)	50(20)	160(30)	90(19)
C(4)	300(30)	56(9)	210(20)	-8(11)	170(20)	32(13)
C(5)	270(30)	170(20)	220(30)	-90(20)	150(20)	-150(20)
C(6)	98(12)	200(20)	156(17)	-25(15)	10(11)	-90(15)
C(7)	47(10)	340(40)	73(13)	0	27(9)	0
O(11)	280(20)	171(14)	157(14)	58(11)	18(12)	-97(15)
O(12)	630(70)	280(30)	280(30)	0	390(50)	0
C(11)	300(30)	69(10)	280(40)	89(15)	-20(30)	-40(18)
C(12)	420(60)	340(50)	130(20)	20(30)	-30(30)	160(40)
C(13)	350(40)	390(40)	310(30)	240(30)	290(30)	120(30)
N(21)	102(10)	71(8)	78(9)	0	50(8)	0
O(21)	142(7)	46(4)	96(5)	4(3)	76(5)	12(4)
O(22)	194(15)	97(9)	101(9)	0	102(11)	0
N(31)	97(11)	116(11)	61(9)	0	40(8)	0
O(31)	69(7)	180(13)	85(9)	0	47(7)	0

Fortsetzung

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(32)	155(13)	167(14)	108(10)	0	94(11)	0
O(33)	76(8)	320(20)	62(8)	0	32(6)	0
N(41)	43(6)	122(13)	66(8)	0	1(6)	0
O(41)	57(7)	270(20)	91(10)	0	-5(6)	0
O(42)	130(10)	141(12)	350(20)	32(11)	-132(11)	-43(9)
N(51)	127(12)	58(7)	100(10)	0	85(10)	0
O(51)	119(6)	80(5)	99(6)	8(4)	54(5)	16(5)
O(52)	280(20)	188(17)	290(20)	0	260(20)	0
N(61)	87(9)	88(9)	45(7)	0	18(7)	0
O(61)	91(8)	71(7)	61(6)	0	22(6)	0
O(62)	108(10)	96(8)	102(9)	0	58(8)	0
O(63)	106(10)	330(30)	49(8)	0	-5(7)	0
N(71)	70(7)	42(6)	70(8)	0	33(6)	0
O(71)	102(5)	54(4)	84(6)	10(4)	33(5)	0(4)
O(72)	161(12)	25(5)	157(12)	0	57(10)	0

Tabelle 38: Atomabstände [\AA] von den berechneten Ebenen in **17**

E1	E2		E3			Ebenen	Diederwinkel [$^\circ$]
*O(1)	-0.660(4)	*O(1) ^I	-0.660(4)	*O(11)	0.212(3)	E1-E2	2.3(3)
*O(2) ^I	0.056(4)	*O(2)	0.056(4)	*O(11) ^{II}	-0.212(3)		
*O(3)	0.571(3)	*O(3) ^I	0.571(3)	*O(11) ^{III}	-0.212(3)		
*O(4) ^I	0.595(4)	*O(4)	0.595(4)	*O(11) ^{IV}	0.212(3)		
*O(5)	0.079(4)	*O(5) ^I	0.079(4)	*O(12)	-0.207(3)		
*O(6) ^I	-0.642(3)	*O(6)	-0.642(3)	*O(12) ^{III}	0.207(3)		
Bi(1)	0.005(7)	Bi(1)	0.005(7)	Bi(2)	0		

rms(E1) = 0.5063; rms(E2) = 0.5063; rms(E3) = 0.2103

(*) zur Berechnung der Ebene verwendete Atome

Ebenengleichungen:E1, $18.41(3) x - 0.22(4) y - 11.54(5) z = 13.35(2)$; E2, $18.41(4) x + 0.22(3) y - 11.54(4) z = 13.13(2)$ E3, $17.92(3) x - 0.00(5) y + 5.80(4) z = 8.96(3)$

5. Experimenteller Teil

5.1. Arbeitstechniken

Alle Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen erfolgten unter Anwendung von Schlenktechnik [120] in einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff, um Oxidations- und Hydrolysevorgänge zu verhindern. Zur Entfernung der adsorbierten Restfeuchte an den Glaswänden wurden die Glasgeräte vor der Reaktion dreimal alternierend evakuiert und wieder mit Stickstoff begast. Im evakuierten Zustand wurde dabei das Glasgerät erwärmt und erst nach dem Abkühlen wurde der Stickstoff hineingeleitet. Bei Öffnung der Reaktionskolben wurde stets im Stickstoffgegenstrom gearbeitet, um ein Eindringen von Luft zu verhindern.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden in Schutzgasatmosphäre über Natrium und Benzophenon (als Farbindikator für die Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff) unter Rückflusskühlung gekocht [121]. Dazu zählten Benzol, Diethylether, n-Hexan, n-Pentan, Tetrahydrofuran (THF) und Toluol. Chloroform und Methylenchlorid wurden mit Calciumhydrid, Ethanol und Methanol mit Magnesiumspänen unter Rückflusskühlung gekocht und destilliert. Die deuterierten Lösungsmittel wurden über aktiviertem Molsieb getrocknet und destilliert. Die Schliffe der eingesetzten Glasgeräte wurden mit Lithelen-Hochvakuumfett (Leybold) oder zum Einsatz bei erhöhten Temperaturen mit Triboflon III Dichtfett aus PTFE (Merk) behandelt.

5.2. Analyseverfahren

Die Elementaranalysen wurden mit einem Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400 angefertigt. Die Probensubstanz (1-2 mg) wurde dazu unter Schutzgasatmosphäre in eine Zinnkapsel mit bekanntem Gewicht gefüllt. Diese wurde verschlossen und vor der Messung zur Bestimmung der Probenmasse genau gewogen.

Die Kernresonanzspektroskopie erfolgte an Spektrometern des Typs ARX 200 und ARX 400 der Firma Bruker. Die Proben wurden mit deuteriertem Lösungsmittel versetzt und in NMR-Glasröhrchen (Durchmesser 5 mm) abgefüllt. Diese wurden auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und im Vakuum zugeschmolzen, wenn es sich um oxidations- und hydrolyseempfindliche Proben handelte. Von einigen Proben wurden zweidimensionale COSY-Spektren zur Strukturaufklärung gemessen [60]. Als Referenz für die chemische Verschiebung (δ) diente

der Restprotonengehalt des verwendeten deuterierten Lösungsmittels. Für die ^{119}Sn -NMR-Messungen wurde Tetramethylzinn als externer Standard verwendet.

Massenspektren wurden an einem Varian MAT 311 A/AMD Spektrometer per Elektronenstoß-Ionisation (70 eV) aufgenommen und mit AMD Maspec 12.0 Software ausgewertet. Alle charakteristischen Fragmente einer Probensubstanz werden im folgenden Kapitel aufgeführt.

Die Schmelz- beziehungsweise Zersetzungspunkte der untersuchten Verbindungen wurden an einem Messgerät Büchi 510 bestimmt. Dabei wurde die Probe in einer Glaskapillare langsam erhitzt (Aufheizgeschwindigkeit = 2 °C/min).

Infrarot-Spektren wurden an einem Nicolet Magna System 750 Spektrometer aufgenommen. Die flüssigen, viskosen Probesubstanzen wurden zur qualitativen Bestimmung der im Reaktionsgemisch noch vorhandenen Menge an Ph_3SnH ($\nu_{\text{SnH}} = 1830 \text{ cm}^{-1}$) als Film auf KBr-Plättchen aufgetragen und im Wellenzahlenbereich von 400-4000 cm^{-1} gemessen.

Die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in dem Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

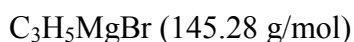
5.3. Verzeichnis der dargestellten Verbindungen

(Methylvinyl)magnesiumbromid (1) [18k]	115
(Methylvinyl)lithium (2) [83]	115
Tetra(methylvinyl)silan (3) [81g]	115
Triphenylzinnhydrid (4) [53]	116
Diphenylzinndihydrid (5) [53d]	116
Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (6)	117
(Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (7)	118
Tri(methylvinyl)bismutan (8) [81b]	118
Di(methylvinyl)bismutbromid (9a) [84]	119
(Methylvinyl)bismutdibromid (9b)	119
Trivinylbismutan (10) [81c]	120

5.4. Arbeitsvorschriften

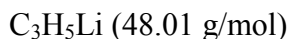
(Methylvinyl)magnesiumbromid (1) [18k]

17.0 g (699.3 mmol) Magnesiumspäne (1.2-facher Überschuss) werden in 100 ml Diethylether suspendiert und mit 5 % einer Lösung von 69.75 g (576.5 mmol) 2-Brompropen in 160 ml Diethylether versetzt. Es wird bis zum Anspringen der Grignardreaktion erwärmt und gerührt. Danach wird die restliche Lösung von 2-Brompropen unter Kühlung über einen Zeitraum von 30 min zugetropft und eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit einer D3-Fritte filtriert, und die Ausbeute wird durch Titration mit Salzsäure zu 1.18 M (54 %) bestimmt.



(Methylvinyl)lithium (2) [83]

5.55 g (799.7 mmol) Lithiumpulver werden in 230 ml Diethylether suspendiert. 32.30 g (267.0 mmol) 2-Brompropen werden bei 0 °C über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Es wird eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht und im Anschluss mit einer D3-Fritte filtriert. Die Ausbeute wird durch Titration mit Salzsäure zu 1.23 M (92 %) bestimmt.



Tetra(methylvinyl)silan (3) [81g]

6.97 g (41.02 mmol) Siliciumtetrachlorid werden in 50 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C über einen Zeitraum von 30 min mit 200 ml (246 mmol) einer 1.23 M Lösung von (Methylvinyl)lithium (2) [83] in Diethylether versetzt. Es wird 16 Stunden bei RT gerührt und zwei Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml H₂O bei 0 °C hydrolysiert. Die etherische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit jeweils 35 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Der Diethylether wird größtenteils am Rotationsverdampfer destillativ entfernt und das Rohprodukt wird destilliert. Man erhält 6.46 g (82 %) **3** [81g] als farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 115-118 °C (75 mbar)

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]-Benzol): δ (ppm) 5.86-5.82 (m, 4 H, CHH_{trans}), 5.46-5.43 (m, 4 H, CH_{cis}H), 1.93 (s, 12 H, CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (100.64 MHz, [D₆]-Benzol): δ (ppm) 141.76 (α-CCH₃), 129.79 (CH₂), 23.52 (CH₃)

MS (46 °C): m/z (%) 192 (1) $[M]^+$, 151 (12) $[(C_3H_5)_3Si]^+$, 110 (3) $[(C_3H_5)_2Si]^+$, 69 (4) $[(C_3H_5)Si]^+$, 41 (4) $[C_3H_5]^+$, 28 (100) $[Si]^+$

$Si(C_3H_5)_4$ (192.38 g/mol): Ber.: C, 74.92; H, 10.48 %; Gef.: C, 74.25; H, 9.49 %

Triphenylzinnhydrid (4) [53]

2.81 g (74.04 mmol) Lithiumaluminiumhydrid (1.5-facher Überschuss) werden in 250 ml Diethylether suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Es werden portionsweise 77.09 g (200.0 mmol) Triphenylzinndichlorid über eine Glasbrücke zugegeben, so dass die Reaktion unter Kontrolle bleibt. Dann wird noch weitere 16 Stunden bei RT unter Lichtausschluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird erneut auf 0 °C abgekühlt und anfangs tropfenweise mit 50 ml H_2O hydrolysiert. Die etherische Phase wird abgetrennt, einmal mit 30 ml Eiswasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Es wird filtriert und der Diethylether abdestilliert. Das Rohprodukt wird destilliert. Man erhält 44.15 g (63 %) **4** [53] als farblose, viskose Flüssigkeit.

Sdp.: 145-155 °C (0.5 mbar)

1H -NMR (200 MHz, $[D_1]$ -Chloroform): δ (ppm) 8.02-8.18 (m, 6 H, o-Phenyl- H), 7.84-7.72 (m, 9 H, m-/p-Phenyl- H), 7.37 (s, 1 H, SnH)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.32 MHz, $[D_1]$ -Chloroform): δ (ppm) 137.18 (α -Phenyl-C), 135.99 (o-Phenyl-C), 129.01 (p-Phenyl-C), 128.57 (m-Phenyl-C)

$(C_6H_5)_3SnH$ (351.02 g/mol)

Diphenylzinndihydrid (5) [53d]

0.60 g (15.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid (zweifacher Überschuss) werden in 30 ml Diethylether suspendiert und 5.40 g (15.7 mmol) Diphenylzinndichlorid gelöst in 50 ml Diethylether bei 0 °C über einen Zeitraum von 30 min hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird noch weitere 45 min bei 0 °C gerührt. Daraufhin werden 10 ml Dioxan als Lösungsvermittler und 0.85 ml (47.4 mmol) H_2O anfangs tropfenweise, bei 0 °C hinzugegeben. Es wird unter kräftigem Rühren mit $MgSO_4$ getrocknet und mit einer D3-Fritte filtriert. Der Rückstand wird mit 30 ml Diethylether gewaschen und der Diethylether anschließend bei RT abdestilliert. Man erhält 3.88 g (90 %) **5** [53d] als farblose, viskose Flüssigkeit.

1H -NMR (200 MHz, $[D_6]$ -Benzol): δ (ppm) 7.43-7.36 (m, 4 H, o-Phenyl- H), 7.14-7.04 (m, 6 H, m-/p-Phenyl- H), 6.08 (s, 2 H, SnH₂)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): δ (ppm) 137.80 (α -Phenyl-C), 135.46 (o-Phenyl-C), 129.20 (p-Phenyl-C), 128.89 (m-Phenyl-C)
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnH}_2$ (274.92 g/mol)

Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (6)

3.80 g (13.8 mmol) Diphenylzinndihydrid (**5**) [53d] werden auf 10 °C abgekühlt. Darin werden 4.73 g (13.8 mmol) festes Diphenylzinndichlorid gelöst. Das viskose, farblose Eduktgemisch wird noch 15 min bei 10 °C gerührt. Zu dem sich *in situ* bildenden Chloro(diphenyl)zinnhydrid (1.25-facher Überschuss) werden per Spritze 0.75 g (5.5 mmol) Tetravinylsilan (Aldrich) zugegeben. Man rührt vier Tage unter Lichtausschluss und erhält eine hochviskose Masse. Zu dem Reaktionsgemisch wird eine Spatelspitze Initiator V-70 (Wako Chemicals GmbH) gegeben, woraufhin es innerhalb von etwa 30 min fest wird. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden in 30 ml n-Hexan gerührt. Dabei entsteht eine klebrige Suspension. Nach dem Absetzen wird dekantiert, mit 20 ml Toluol gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das chloresubstituierte Dendrimer **6** löst sich erst in heißem Toluol oder in THF. Man erhält 5.36 g (71 %) **6** als weißes Pulver.

Schmp.: 118 °C

^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF): δ (ppm) 7.77-7.69 (m, 16 H, o-Phenyl-H), 7.42-7.31 (m, 24 H, m-/p-Phenyl-H), 1.92-1.81 (m, 8 H, CH_2Sn), 1.48-1.36 (m, 8 H, SiCH_2)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF): δ (ppm) 142.53 (α -Phenyl-C), 137.01 (o-Phenyl-C), 130.07 (p-Phenyl-C), 129.24 (m-Phenyl-C), 12.59 (CSn), 6.83 (SiC)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF): δ (ppm) -217.3

MS (36 °C): m/z (%) 309 (40) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}]^+$, 273 (1) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}]^+$, 231 (5) $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnCl}]^+$, 197 (15) $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Sn}]^+$, 183 (1) $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{SnCl}]^+$, 154 (100) $[\text{SnCl}]^+$, 148 (1) $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Sn}]^+$, 120 (9) $[\text{Sn}]^+$, 84 (3) $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$, 77 (27) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 56 (9) $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$

$\text{Si}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_4$ (1373.72 g/mol)

(Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (7)

4.00 g (11.4 mmol) Triphenylzinnhydrid (1.24-facher Überschuss) werden mit einem Eisbad gekühlt und gerührt. Dazu werden per Spritze 0.44 g (2.3 mmol) Tetramethylvinylsilan (**3**) gegeben und mit einer Spatelspitze Initiator V-70 versetzt. Es wird über Nacht gerührt und dabei bis auf RT erwärmt. Nach 20 Stunden wird erneut mit einem Eisbad gekühlt und eine Spatelspitze V-70 zugesetzt. Es wird weitere 24 Stunden bei RT gerührt. Nach insgesamt 4 Tagen wird das hochviskose Reaktionsgemisch in 30 ml n-Pentan

als weißes Pulver suspendiert und mit einer D3-Fritte gefiltert. Es wird noch dreimal mit jeweils 30 ml n-Pentan gewaschen und dann am Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 1.89 g (66 %) **7** als weißes pulverförmiges Diastereomerengemisch.

Schmp.: 98 °C

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): δ (ppm) 7.67-7.61 (m, 18 H, o-Phenyl-*H*), 7.22-7.14 (m, 27 H, m-/p-Phenyl-*H*), 5.74-5.71 (m, 1 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.30-5.28 (m, 1 H, CH_{cisH}), 2.08-2.04 (m, 3 H, $\text{CHH}'\text{Sn}$), 1.78 (s, 3 H, CCH_3), 1.63-1.59 (m, 3 H, $\text{CHH}'\text{Sn}$), 1.24 (d, 9 H, CHCH_3), 0.91-0.86 (m, 3 H, SiCH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): δ (ppm) 139.70 (α -Phenyl-C), 137.39 (o-Phenyl-C), 129.12 (p-Phenyl-C), 128.92 (m-Phenyl-C), 25.05 (SiCCH_3), 20.10 (SiCHCH_3), 16.37 (CSn), 14.62 (SiCH)

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.21 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol): δ (ppm) -92.1

MS (41 °C): m/z (%) 504 (1) $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$, 351 (100) $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$, 274 (49) $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$, 197 (48) $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$, 154 (5) $[\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6)_3]^+$, 120 (57) $[\text{Sn}]^+$, 112 (1) $[\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_6)_2]^+$, 77 (5) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$

$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Si}[(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (1245.42 g/mol): Ber.: C, 63.65; H, 5.50 %; Gef.: C, 64.30; H, 5.60 %

Tri(methylvinyl)bismutan (8) [81b]

45.33 g (312.02 mmol) (Methylvinyl)magnesiumbromid (**1**) [18k] gelöst in 260 ml Diethylether werden bei 0 °C unter Rühren in kleinen Portionen mit 32.82 g (104.1 mmol) Bismuttrichlorid (98 %; Aldrich) entweder als Feststoff oder als Suspension in 100 ml Diethylether versetzt. Im Moment des Zusammenfließens färbt sich das Reaktionsgemisch gelb und kurz darauf entsteht aufgrund teilweiser Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Bismut eine schwarze Suspension. Es wird noch 30 min bei RT gerührt und anschließend eine Stunde unter Rückflusskühlung und Lichtausschluss gekocht. Danach wird vom ausgefallenen Magnesiumhalogenid und Bismut abfiltriert und vom Filtrat der größte Teil des Diethylethers bei Normaldruck abdestilliert. Das Produkt (**8**) [81b] wird zusammen mit restlichem Diethylether im Vakuum (10 mbar) destilliert, wobei zusätzlich schwarzes Bismut ausfällt. Gegen Ende der Destillation wird die Temperatur langsam bis auf 160 °C gesteigert. Nach einer Redestillation erhält man 14.0 g (41 %) reines Produkt **8** [81b] als gelbe Flüssigkeit.

Sdp.: 62-64 °C (3 mbar)

^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_1]$ -Chloroform): δ (ppm) 6.97 (qd, $^4J = 1.8$ Hz, $^2J = 1.6$ Hz, 3 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 5.67 (qd, $^4J = 1.4$ Hz, $^2J = 1.6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}$), 2.54 (dd, $^4J = 1.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 9 H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_1]$ -Chloroform): δ (ppm) 161.88 ($\alpha\text{-CCH}_3$), 126.32 (CH_2), 29.24 (CH_3)

MS (20 °C): m/z (%) 332 (3) $[\text{M}]^+$, 291 (6) $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Bi}]^+$, 250 (85) $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Bi}]^+$, 209 (100) $[\text{Bi}]^+$, 41 (19) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$

$\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ (332.20 g/mol): Ber.: C, 32.54; H, 4.55 %; Gef.: C, 32.03; H, 4.94 %

Di(methylvinyl)bismutbromid (9a) [84] und (Methylvinyl)bismutdibromid (9b)

9.96 g (30.0 mmol) Tri(methylvinyl)bismutan (**8**) [81b] (1.3-facher Überschuss) werden in 50 ml Hexan gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 3.68 g (23.03 mmol) Br_2 , gelöst in 30 ml gekühltem CCl_4 , langsam unter Rühren zugetropft. Dabei bildet sich ein hellgelber Niederschlag. Nach beendeter Bromzugabe wird bei -60 °C 20 min weitergerührt und anschließend das Lösungsmittel vom ausgefallenen Feststoffgemisch, bestehend aus **9a** [84] und **9b**, abdekantiert. Dieses wird bei -40 °C zweimal mit jeweils 15 ml n-Hexan gewaschen. Bei RT können geringe Mengen (ungefähr 10 %) reines Dialkenylbismutbromid (**9a**) [84] aufgrund seiner höheren Löslichkeit in n-Hexan vom Alkenylbismutdibromid (**9b**) abgetrennt und bei -28 °C umkristallisiert werden. Von den gelben, monoklinen Kristallen von **9a** [84] konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Die Ausbeute an hellgelbem Feststoffgemisch (**9a** und **9b**) beträgt 4.8 g (41 %).

Schmp.: 247-249 °C (Zers.) (**9a** und **9b**)

$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{BiBr}$ (**9a**):

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ (ppm) 7.93-7.91 (m, 2 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 6.28-6.27 (m, 2 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}$), 2.95-2.94 (m, 6 H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ (ppm) 188.06 ($\alpha\text{-CCH}_3$), 127.07 (CH_2), 30.10 (CH_3)

MS (^{79}Br , 18 °C): m/z (%) 370 (3) $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{BiBr}]^+$, 329 (2) $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{BiBr}]^+$, 291 (3) $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Bi}]^+$, 288 (40) $[\text{BiBr}]^+$, 250 (28) $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Bi}]^+$, 209 (57) $[\text{Bi}]^+$, 41 (100) $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$

$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{BiBr}$ (371.03 g/mol): Ber.: C, 19.42; H, 2.72 %; Gef.: C, 18.47; H, 2.81 %

$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{BiBr}_2$ (**9b**):

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ (ppm) 9.75-9.72 (m, 1 H, $\text{CHH}_{\text{trans}}$), 7.26-7.24 (m, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}$), 3.73-3.71 (m, 3 H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.64 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ (ppm) 222.45 (α -CCH₃), 128.50 (CH₂), 31.68 (CH₃)

(C₃H₅)BiBr₂ (409.86 g/mol)

Trivinylbismutan (10) [81c]

950 ml (950 mmol) einer 1.0 M Lösung von Vinylmagnesiumbromid in THF (Aldrich) werden auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren portionsweise mit 99.81 g (316.5 mmol) festem Bismuttrichlorid (98 %; Aldrich) versetzt. Es entsteht eine schwarze Suspension unter Abscheidung von elementarem Bismut. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min bei RT gerührt und anschließend 14 Stunden unter Rückflusskühlung und Lichtausschluss gekocht. Danach wird mit einer D3-Fritte gefiltert und der Rückstand noch zweimal mit THF gewaschen. Der größte Teil des THF lässt sich von dem gelben Filtrat bei Normaldruck abdestillieren, wobei zusätzlich schwarzes Bismut ausfällt. Das Produkt (10) [81c] wird zusammen mit restlichem THF im Vakuum (10 mbar) destilliert, und gegen Ende der Destillation wird die Temperatur langsam bis auf 160 °C gesteigert. Durch Redestillation erhält man 55.70 g (61 %) reines Produkt (10) [81c] als eine gelbe Flüssigkeit.

Sdp.: 52-54 °C (13 mbar)

^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_1]$ -Chloroform): δ (ppm) 8.00 (dd, $^3\text{J} = 19.1$ Hz, $^3\text{J} = 11.5$ Hz, 3 H, CHCH₂), 7.35 (dd, $^3\text{J} = 11.5$ Hz, $^2\text{J} = 1.6$ Hz, 3 H, CHH_{trans}), 6.24 (dd, $^3\text{J} = 19.5$ Hz, $^2\text{J} = 1.6$ Hz, 3 H, CH_{cis}H)

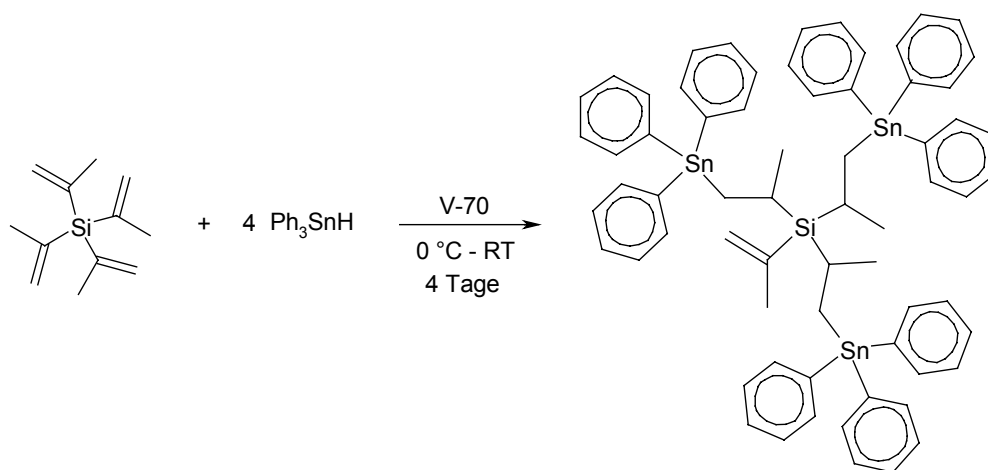
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_1]$ -Chloroform): δ (ppm) 147.85 (α -CH), 131.38 (CH₂)

Bi(C₂H₃)₃ (290.12 g/mol): Ber.: C, 24.84; H, 3.13 %; Gef.: C, 25.08; H, 3.30 %

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird von der Darstellung neuartiger Organozinndendrimere der ersten Generation mit Siliciumkern berichtet. Die Synthesen erfolgen nach der divergenten Methode durch mehrfache Hydrostannierung von olefinisch funktionalisierten Dendrimerkernen auf radikalischem Wege oder mit Platinkatalysator. Strukturmerkmale des Dendrimerrückgrates in den Einkristallstrukturen von $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (**11**), $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnH}_3]_4$ (**12**) und $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3(\text{THF})_2]_2[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3\text{THF}]_2$ (**13**) werden untersucht und mit denen eines Carbosilandendrimers der zweiten Generation verglichen. Darüber hinaus werden in der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen neuer organometallischer Verbindungen der Elemente Zinn und Bismut diskutiert.

Die dendritische, mehrkernige Organozinnverbindung (Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (**7**) wird durch dreifache Hydrostannierung von Tetra(methylvinyl)silan mit Ph_3SnH dargestellt. Eine vierfache Hydrostannierung hat selbst unter optimierten Synthesebedingungen nicht stattgefunden.



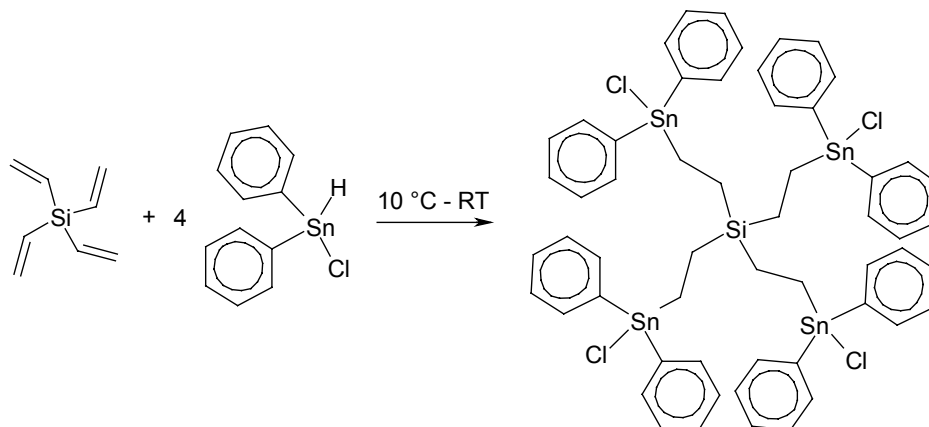
Schema 15: Synthese von (Methylvinyl)tris[2-(triphenylstannyl)-1-methylethyl]silan (**7**)

Die vierte Methylvinylgruppe am Siliciumkern wird durch benachbarte Methylethyl- und Phenylgruppen sterisch abgeschirmt. Eine vierfache Hydrostannierung gelingt jedoch mit reaktiveren Vinylgruppen am Siliciumkern. Das Organozinndendrimer Tetrakis[2-(triphenylstannyl)ethyl]silan (**11**) ist in hohen Ausbeuten (90 %) in Gegenwart eines Speier-Katalysators ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 / ^i\text{PrOH}$) darstellbar.

Aufgrund der empfindlichen Bindungen zwischen Kohlenstoff und Bismut in Trivinylbismutan (**10**) [81c] wird sowohl auf radikalischem Wege (V-70, 0 °C bis RT) als

auch mit Platinkatalysator (H_2PtCl_6 / $^i\text{PrOH}$, 30 °C bis 60 °C) kein gemischtes Organozinndendrimer mit Bismutkern erhalten.

Das Organozinndendrimer Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (**6**) wird durch vierfache Hydrostannierung mit Chloro(diphenyl)zinnhydrid [57a] aus Tetravinylsilan gewonnen.



Schema 16: Synthese von Tetrakis[2-(chlorodiphenylstannyl)ethyl]silan (**6**)

Die Dendrimeroberfläche ist zu einem Drittel chlorfunktionalisiert und trägt zu zwei Dritteln Phenylgruppen. An diesem Syntheseweg ist einerseits die höhere Hydrostannierungsaktivität von $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{H}$ im Vergleich zu Ph_3SnH und andererseits der Einbau von Chloratomen in die Dendrimeroberfläche vorteilhaft. Die Chloratome werden nicht erst nachträglich durch Substitution der Phenylgruppen eingefügt. Damit eröffnen sich auch Synthesewege zu unterschiedlich substituierten organometallischen Dendrimeren.

Chloro(diphenyl)zinnhydrid wird aus Diphenylzinndihydrid (**5**) und Ph_2SnCl_2 bei 5 °C bis 10 °C dargestellt. Die Synthese von **5** erfolgt mit LiAlH_4 und die Aufarbeitung geschieht mit einer stöchiometrischen Menge an H_2O .

Verschiedene organometallische Verbindungen des vierwertigen Zinns, Siliciums und des dreiwertigen Bismuts werden als Baueinheiten für die in Betracht gezogenen Dendrimere synthetisiert. Dazu zählt Di(methylvinyl)bismutbromid (**9a**), das durch Bromierung von Trivinylbismutan dargestellt wird und welches per Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wird.

Von den Organozinndendrimeren mit Ethylbrückeneinheiten $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (**11**), $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnH}_3]_4$ (**12**) und $\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3(\text{THF})_2]_2[(\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_3\text{THF}]_2$ (**13**) konnten Einkristallröntgenstrukturanalysen angefertigt werden.

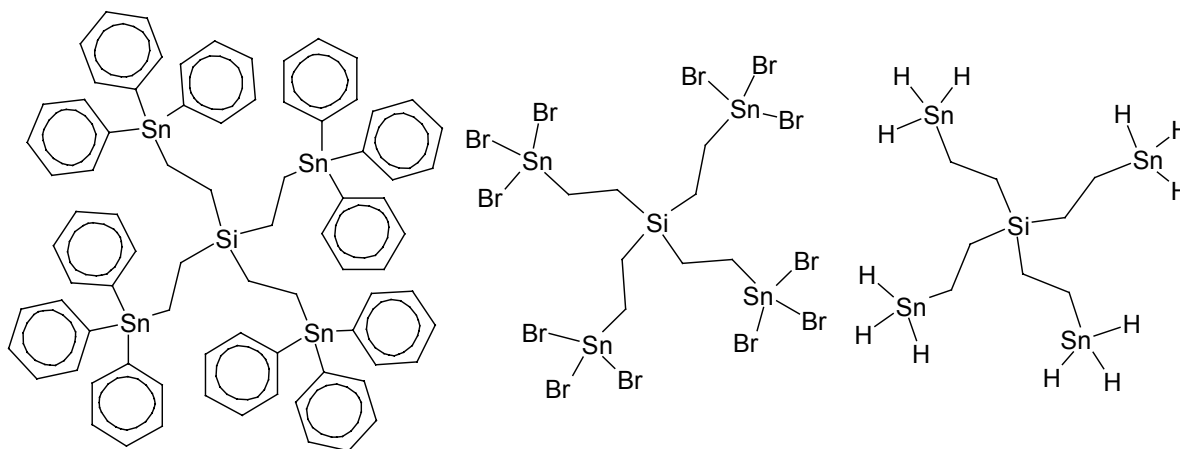


Abb. 52: Unterschiedlich funktionalisierte Organozinndendrimere mit Ethylbrückeneinheiten **11**, **13** und **12**

Die drei Organozinndendrimere der ersten Generation mit den Endgruppen C_6H_5 (**11**), Br (**13**) und H (**12**) besitzen ein gleichartig konstituiertes Dendrimerrückgrat, $\text{Si}-(\text{C}-\text{C}-\text{Sn})_4$ (Abb. 52). Die zwölf Phenylgruppen auf der Oberfläche des Dendrimerrückgrates von **11** sind substituierbar: Aus **11** (C_6H_5) wird durch Bromierung **13** und daraus durch Hydrierung **12** synthetisiert. Das Bromozinndendrimer **13** weist in seiner Einkristallstruktur je zwei Dendrimerzweige mit einem beziehungsweise mit zwei THF-Molekülen auf, so dass die Zinnatome entweder verzerrt trigonal bipyramidal oder verzerrt oktaedrisch koordiniert sind.

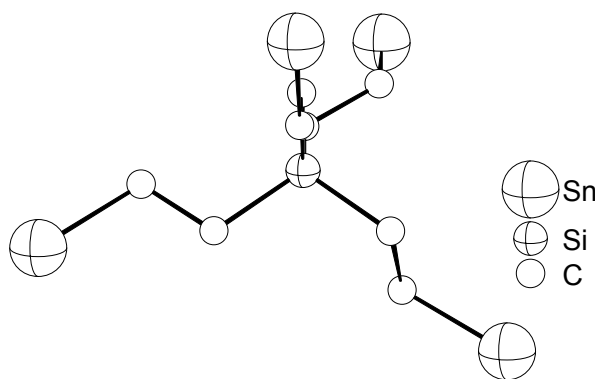


Abb. 53: Charakteristische Konformation des Dendrimerrückgrates $\text{Si}-(\text{C}-\text{C}-\text{Sn})_4$ in **11**, **12** und **13**

Das Dendrimerrückgrat der G1-Dendrimere **11**, **12** und **13** besitzt jeweils zwei Dendrimerzweige, die sich unterhalb beziehungsweise oberhalb des Siliciumkerns ausstrecken (Abb. 53). Sowohl die Dendrimerzweige oberhalb, als auch die unterhalb des Siliciumkerns sind nicht spiegelsymmetrisch zueinander. Das wäre der Fall, wenn sich die Dendrimerzweige unterhalb und oberhalb des Siliciumkerns planar ausstrecken würden. Bei den G1-Dendrimern **11**, **12** und **13** wird einer der oberen und einer der unteren Dendrimerzweige durch Drehung um die zentrale $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung weiter nach oben

beziehungsweise weiter nach unten orientiert. Dadurch liegen die Endgruppen auf der Dendrimeroberfläche weiter entfernt voneinander.

Die variablen Sn····Sn-Abstände und die Si–C–C–Sn-Torsionswinkel des Dendrimerrückgrates reagieren empfindlich auf eine Veränderung der Endgruppen auf der Dendrimeroberfläche. Die Flexibilität des Dendrimerrückgrates zeigt sich eher in einer Änderung der Konformation in den Dendrimerzweigen als in einer Streckung der Dendrimerzweige bei Einführung von sperrigen Liganden. Dadurch wird der Raum zwischen den Dendrimerzweigen besser ausgenutzt. Die Si····Sn-Abstände gleichen sich in allen drei Dendrimeren.

Die gemittelte Länge der zwölf Sn–H-Bindungen in **12** ähnelt mit 1.60(7) Å den zwei Werten in der Struktur von *tert*-Butyl-8-(dimethylamino)naphthyl(–)-menthylzinnhydrid mit 1.52(5) Å und 1.63(5) Å. Die Sn–Br-Bindungen in **13** liegen in einem Bereich von 2.472(2) Å bis 2.541(2) Å. Bei den Sn–O-Bindungen gibt es zwei vergleichbar kurze mit 2.510(9) Å und 2.481(9) Å, sowie eine sehr lange mit 2.980(11) Å, die zu dem Zinnatom gehört, an das zwei THF-Moleküle koordinieren.

Die Hydrostannierung von Tetraalkenylverbindungen führt bei erhöhten Temperaturen (60 bis 100 °C) mit AIBN oder Speier-Katalysator zur Entstehung von zweikernigen Organozinnverbindungen und nicht zu Organozinndendrimeren. Die zweikernige Verbindung $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{SnPh}_3$ kann analog wie das Phenyl dendrimer **11** bromiert werden. Die Sn–Br-Bindungslängen in der resultierenden Verbindung $\text{Br}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_4\text{SnBr}_3$ (**15**) liegen zwischen 2.4471(10) Å und 2.4599(10) Å. Die Torsionswinkel bezüglich der Alkylbrücken in $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{SnPh}_3$ (**14**) und **15** liegen zwischen 178.7(3)° und 180°.

Die Verbindung *catena*-Di(methylvinyl)bismutbromid (**9a**) wurde durch Bromierung von Trialkenylbismutan **8** synthetisiert. Sie zeichnet sich durch ihren Lewis-amphoteren Charakter aus. Am Bismutatatom befindet sich eine schwach Lewis-saure Funktion gleich neben dem Lewis-basischen Halogenatom. Die Einkristallstruktur von **9a** entspricht dem *pseudo*-trigonal bipyramidalen Strukturtyp $\text{R}_2\text{BiX}\cdots\text{D}$. In diesem Strukturtyp stellt das Halogenatom einen asymmetrischen Brückenliganden zwischen zwei benachbarten Bismutatomen dar. Es partizipiert an einer intramolekularen (Bi–X) und an einer verlängerten intermolekularen Bindung ($\text{Bi}\cdots\text{D}$) mit koordinativem Charakter.

Die Kettenstruktur von **9a** formt Helices parallel zur b-Achse, wobei jede 360°-Windung einer Helix aus vier assoziierten Molekülen besteht und alternierend nahezu lineare

Br \cdots Bi–Br- und nahezu rechtwinklige Bi–Br \cdots Bi-Baueinheiten aufweist. Die Ausdehnung einer Windung entspricht mit 11.270(3) Å genau der Länge der b-Achse der Elementarzelle.

Die intramolekularen Bi–Br-Bindungen in **9a** sind mit 2.823(2) Å und 2.847(2) Å länger als in Bismuttribromid, jedoch deutlich kürzer als die intermolekularen Br \cdots Bi-Bindungen der Bi–Br \cdots Bi-Brücken mit Bi \cdots Br 3.029(2) Å und 3.036(2) Å.

Von der Verbindung Natrium{ μ -phenylthio-bis[*catena*-tri(phenylthio)bismutat]}, Na{ μ -C₆H₅S[Bi(SC₆H₅)₃]₂} (**16**) wurde eine Einkristallröntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 54).

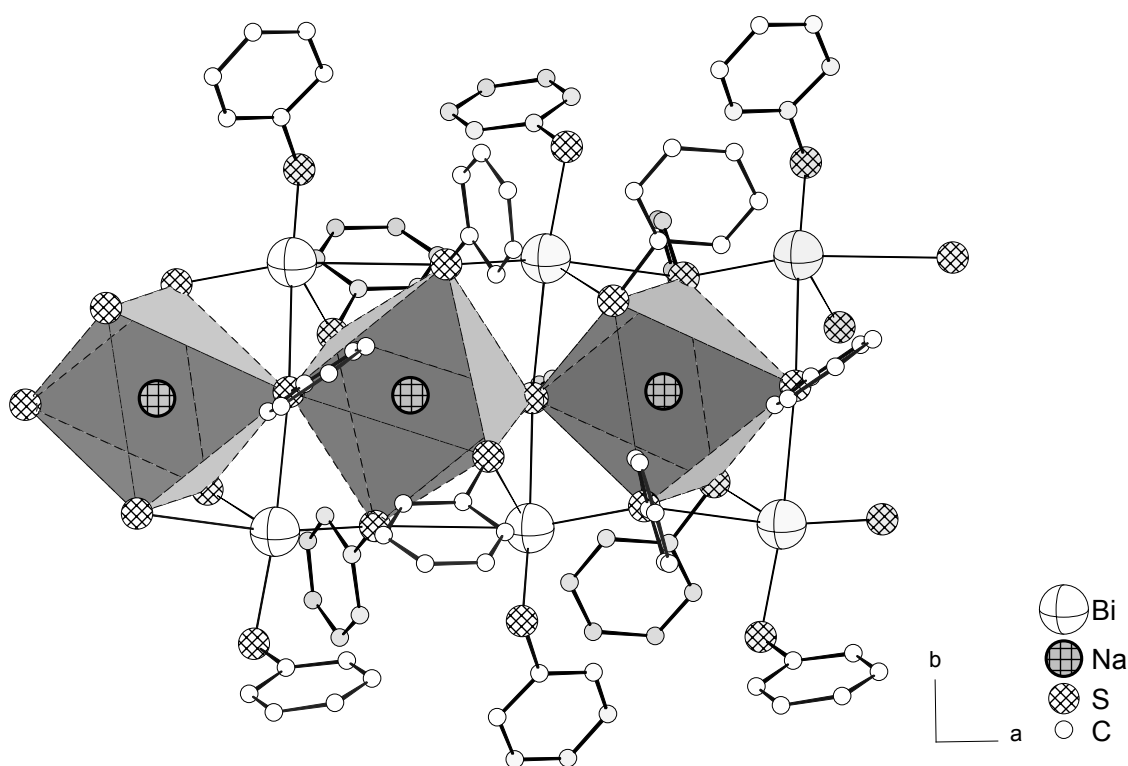


Abb. 54: Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse von **16**

Die Einkristallstruktur von **16** zeigt im asymmetrischen Teil der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten Tri(phenylthio)bismutan, (C₆H₅S)₃Bi, einen zusätzlichen koordinativ gebundenen Phenylthioliganden (C₆H₅S[–]) und ein Natriumkation, das sich auf einer Oktaederlücke, umgeben von sechs Schwefelatomen, befindet. Hauptmerkmal der polymerartigen Struktur von **16** ist die leiterartig verbrückte Doppelkettenstruktur mit parallel verlaufenden (S–Bi \cdots)_n-Ketten.

Die kovalenten Bi–S(\cdots Na)-Bindungen liegen in einem Bereich von 2.559(2) Å bis 2.553(2) Å. Etwa gleichlang (0.01 Å länger) sind die Bi–S-Bindungen der endständigen

Phenylthioliganden mit 2.574(2) Å und 2.559(2) Å. Deutlich länger (0.08 Å) sind die kovalenten Bi–S(⋯Bi)-Bindungen mit 2.642(2) Å und 2.647(2) Å, die sich in *trans*-Stellung zu den koordinativen Donorbindungen befinden. Sie sind jedoch wesentlich kürzer, als die S⋯Bi-Donorbindungen mit 3.485(2) Å und 3.432(2) Å. Gegenüberliegende Bismutatome der Doppelkette werden durch einen weiteren Phenylthioliganden symmetrisch verbrückt (Bi⋯S⋯Bi-Parameter: 153.14(7)°, 3.118(2) Å und 3.126(2) Å). Die Koordinationsgeometrie der Bismutatome in **16** ist nahezu ideal quadratisch pyramidal mit den Deltaparametern $\Delta_1 = 2.8^\circ$ und $\Delta_2 = 2.5^\circ$.

Die Einkristallstruktur von $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]_3[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]$ (**17**) enthält drei verschiedene ionische Bismut(III)komplexe mit Nitratliganden und neutralen 18-Krone-6-Kronenetherliganden. In der Elementarzelle befinden sich insgesamt acht Bismut(III)komplexe: sechs davon sind einfach positiv geladene $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Kationen und zwei sind dreifach negativ geladene Hexanitratobismutat(III)anionen $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, so dass die Elektroneutralität der Verbindung gewahrt bleibt.

Es existieren zwei unterschiedliche Konfigurationsisomere des $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_2(18\text{-Krone-6})]^+$ -Komplexes, denn die Koordination der zwei gegenüberliegenden Nitratliganden ist in dem einen der kationischen Komplexe spiegelsymmetrisch und in dem anderen nicht spiegelsymmetrisch.

Die sechs Sauerstoffatome eines Kronenetherliganden führen zur intramolekularen elektronischen Absättigung des Bismut(III)zentrums und verhindern somit die Entstehung heteroatomverbrückter polymerartiger Kettenstrukturen im festen Zustand.

7. Anhang

7.1. Abkürzungsverzeichnis

18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadekan
abs.	absolutiert
^t Bu	tertiäre Butylgruppe
c	Konzentration [g/ml]
CSD	Cambridge Structure Database
d	Dublettsignal (NMR)
Δ	Deltaparameter zur Charakterisierung eines Polyeders
δ	chemische Verschiebung
EI	Elektronenstoßionisation
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
<i>F</i> (000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle
FAB	Fast-Atom-Bombardement
G	Dendrimergeneration
ⁱ PrOH	Isopropanol
J	Kopplungskonstante
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
m/z	Masse/Ladungsverhältnis in atomaren Einheiten
m	Multiplettsignal (NMR)
M	Molmasse [g/mol]
M ⁺	Molekülion
Me	Methylgruppe
μ	Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]
Ph	Phenylgruppe
s	Singulettsignal (NMR)
σ	Standardabweichung
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
stm	Messbezeichnung einer Einkristallröntgenstrukturanalyse
t	Triplettsignal (NMR)
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
Z	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
Zers.	Zersetzung

7.2. Literaturverzeichnis

- [1] a) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665; b) E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155; c) L. J. Mathias, T. W. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4043; d) N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 875; e) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1996**, *June 3*, 30.
- [2] a) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119; b) D. A. Tomalia, *Dendrimer Molecules*, Scientific American, May **1995**, 62.
- [3] a) F. Vögtle (Ed.), *Dendrimers I*, Topics in Current Chemistry 197, Springer, Berlin, **1998**; b) F. Vögtle (Ed.), *Dendrimers II*, Topics in Current Chemistry 210, Springer, Berlin, **2000**; c) F. Vögtle (Ed.), *Dendrimers III*, Topics in Current Chemistry 212, Springer, Berlin, **2001**; d) G. R. Newcome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses and Perspectives*, VCH, New York, **1996**; e) F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 813; f) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934.
- [4] a) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689; b) J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845; c) C. Gorman, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 295; d) H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 279; e) E. C. Constable, P. Harverson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 33; f) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1996**, *July 8*, 26; g) F. J. Stoddart, T. Welton, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3575; h) E. C. Constable, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1073.
- [5] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. unserer Zeit* **1996**, *2*, 75.
- [6] a) M. A. Hershaw, J. R. Moss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1; b) J. Haggin, *Chem. Eng. News* **1995**, *Feb. 6*, 24; c) M. T. Reetz, D. Giebel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*(14), 2614; d) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1878.
- [7] a) R. Wang, J. Yang, Z. Zheng, M. D. Carducci, J. Jiao, S. Seraphin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*(3), 567; b) B.-H. Huisman, H. Schönherr, W. T. S. Huck, A. Friggeri, H.-J. van Manen, E. Menozzi, G. J. Vancso, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*(15), 2385; c) G. R. Newkome, E. He, L. A. Godinez, G. R. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9993.
- [8] a) C. Zhisheng Chen, N. C. Beck Tan, S. L. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1585; b) M.-G. Baek, K. Rittenhouse-Olson, R. Roy, *J. Chem. Soc., Chem.*

- Commun.* **2001**, 257; c) R. L. Rawls, *Chem. Eng. News* **1999**, Apr. 12, 38; d) A. Ritzén, T. Frejd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 207.
- [9] a) A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 1701; b) V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, C. Kauffmann, M. Gorka, F. Vögtle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 853; c) S. L. Dominic, V. McGrath, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6795; d) J. Wang, J. Chen, X. Jia, W. Cao, M. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 511; e) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 76.
- [10] a) G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [11] J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4417.
- [12] a) S. C. Zimmerman, *Science* **1996**, 271, 1095; b) Y. Kim, F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5(7), 2133.
- [13] I. Gitsov, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3785.
- [14] a) Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, E. R. M. Crooks, M. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3773; b) R. M. Crooks, Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3988.
- [15] a) W. Krause, H. Schumann, Schering AG, Deutsches Patent *DE 19726340*, **1999**; b) W. Krause, H. Schumann, Schering AG, Deutsches Patent *DE 196178738*, **1996**; c) W. Krause, H. Schumann, Schering AG, Deutsches Patent *DE 196354196*, **1996**.
- [16] D. P. Swanson, H. M. Chilton, J. H. Thrall, *Pharmaceuticals in Medical Imaging*, McMillan, **1990**.
- [17] a) R. M. Nalbandian, W. T. Rice, W. O. Nickels, *Annals of NY Acad. Sc.* **1959**, 79, 779; b) J. Light, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2957.
- [18] a) H. Schumann, I. Schumann, *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Organotin Compounds*, 8. Aufl., Teil 1-25, Springer, Berlin, **1997**; b) A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, VCH, Weinheim, **1997**; c) W. P. Neumann, *Synthesis* **1987**, 665; d) E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), T. Sato, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 11, Main-group Metal Organometallics in Organic Synthesis, Elsevier, Oxford, **1995**; e) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504; f) H. Schumann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 970; g) T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 1; h) H. Schumann, B. Pachaly, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1092; i) H. Schumann, B. C. Wassermann, J. Pickardt, *Organometallics* **1993**, 12(8), 3051; j) B. C. Wassermann, *Dissertation*, Technische

- Universität Berlin, **1992**; k) K. Schwetlick, *Organikum*, 19. Aufl., Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Johann Ambrosius Barth, Leipzig Berlin Heidelberg, **1993**.
- [19] a) H. Suzuki, Y. Matano, *Organobismuth Chemistry*, Elsevier, Amsterdam Tokyo, **2001**; b) W. A. Herrmann, G. Brauer, H. H. Karsch, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry Phosphorus*, Vol. 3, *Arsenic, Antimony and Bismuth*, Thieme, Stuttgart, **1996**; c) H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3277; d) L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 15; e) M. Wieber, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Bi-Organische Verbindungen*, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Springer, Berlin, **1977**; f) S. Samaan, *Houben-Weyl, Metallorganische Verbindungen As, Sb, Bi*, Band XIII/8, **1978**, 608; g) H. Schumann, *Angew. Chem.* **1969**, 23, 970; h) F. Gascoin, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10251; i) G. Wittig, K. Clauß, *Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 578, 136; j) F. Challenger, C. F. Allpress, *J. Chem. Soc.* **1915**, 107, 16; k) F. Challenger, *J. Chem. Soc.* **1914**, 105, 2210; l) H. Schumann, H. J. Breunig, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, 83; m) J. M. Wallis, G. Muller, M. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325, 159; n) G. Ciani, M. Moret, A. Fumagalli, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 291; o) D. M. Hawley, G. Ferguson, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 2059.
- [20] A. Marquardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 1516.
- [21] H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano, *Synthesis* **1997**, 249.
- [22] a) J. Reglinski, M. D. Spicer, M. Garner, A. R. Kennedy, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2317; b) G. G. Briand, N. Burford, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 13; c) P. K. Bharadwaj, K. Musker, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1453; d) L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, *Polyhedron* **1995**, 14, 311.
- [23] a) X. Chen, K. Ohdoi, Y. Yamamoto, K. Akiba, *Organometallics* **1993**, 12(5), 1857; b) G. Calingaert, H. Soroos, V. Hnizda, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 392.
- [24] a) G. G. Briand, N. Burford, T. S. Cameron, W. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11374; b) S. Kamepalli, C. J. Carmalt, R. D. Culp, A. H. Cowley, R. A. Jones, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6179; c) C. Jones, L. M. Engelhardt, P. C. Junk, D. S. Hutchings, W. C. Patalinghug, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1560; d) E. Block, M. Gernon, H. Kang, G. Ofori-Okai, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1736.
- [25] H. Suzuki, H. Kurata, Y. Matano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2295.

- [26] a) E. Block, C. Guo, M. Thiruvazhi, P. J. Toscano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9403; b) R. S. Glass, Q. Guo, Y. Liu, *Tetrahedron* **1997**, *53*(36), 12273; c) F. Carré, S. G. Dutremez, C. Guérin, B. J. L. Henner, A. Jolivet, V. Tomberli, *Organometallics* **1999**, *18*(4), 770; d) V. Cody, E. R. Corey, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 359; e) B. J. J. van de Heistee, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1986**, *5*, 1749.
- [27] a) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. Decken, Y. G. Lawson, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*(2), 887; b) L. Agocs, N. Burford, T. S. Cameron, J. M. Curtis, J. F. Richardson, K. N. Robertson, G. B. Yhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3225.
- [28] a) H. Gilman, H. L. Yale, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2880; b) M. Wieber, U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 47; c) A. G. Davies, S. C. W. Hook, W. Ramsay, *J. Chem. Soc. (B), Phys. Org.* **1970**, 735.
- [29] V. Huc, P. Boussaguet, P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 253.
- [30] F. Lobete, I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 109.
- [31] A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1400.
- [32] S. Nlate, J. Ruiz, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 417.
- [33] K. Onitsuka, M. Fujimoto, N. Oshiro, S. Takahashi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 751.
- [34] U.-M. Wiesler, K. Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2293.
- [35] D. Seyferth, D. Y. Son, *Organometallics* **1994**, *13*(7), 2682.
- [36] D. de Groot, E. B. Eggeling, J. C. de Wilde, H. Kooijman, R. J. van Haaren, A. W. van der Made, A. L. Spek, D. Vogt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1623.
- [37] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Introduction to Organic Chemistry*, 4th Ed., Macmillan, New York, **1992**.
- [38] Z. Peng, Y. Pan, B. Xu, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6619.
- [39] J. L. Hoare, K. Lorenz, N. J. Hovestad, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, A. J. Canty, H. Frey, G. van Koten, *Organometallics* **1997**, *16*(19), 4167.
- [40] a) B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), B. Marciniec, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1-2, VCH, Weinheim, **1996**; b) B. König, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *3*, 136; c) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448.

- [41] a) A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5482; b) G. Chessa, A. Scrivanti, L. Canovese, F. Visentin, P. Uguagliati, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 959.
- [42] a) R. Schneider, C. Köllner, I. Weber, A. Togni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2415; b) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659.
- [43] P. D. Beer, D. Gao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 443.
- [44] G. R. Newkome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2159.
- [45] a) P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**; b) T. W. Greene, P. G. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd Ed., Wiley-Interscience New York, **1991**; c) H. Kunz, H. Waldmann, B. M. Trost, I. Fleming *Protecting Groups*, Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press, Oxford, **1991**, 631; d) D. L. Comins, *Temporary Protection*, Synlett **1992**, 615; e) V. N. R. Pillai, *Photoremovable Protecting Groups*, Synthesis **1980**, 1; f) J. F. W. McOmie, *Protective Groups in Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, **1973**.
- [46] Z. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1999**, 111(16), 2540.
- [47] T. N. Mitchell, B. Fabisch, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, 249.
- [48] E. Amberger, E. Mühlhofer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 55.
- [49] Cambridge Structure Database, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, England, **2000**.
- [50] a) Y. Azuma, M. Newcomb, *Organometallics* **1984**, 3(1), 9; b) J. H. Horner, M. Newcomb, *Organometallics* **1991**, 10(6), 1732.
- [51] C. Strohmann, S. Lüdtkke, O. Ulbrich, *Organometallics* **2000**, 19(21), 4223.
- [52] G. J. M. van der Kerk, J. C. Noltes, *J. Appl. Chem.* **1959**, 9, 106.
- [53] a) W. P. Neumann, *Angew. Chem.* **1964**, 20, 849; b) W. P. Neumann, H. Niermann, R. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 659, 27; c) W. P. Neumann, H. Niermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 653, 164; d) H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *J. Organomet. Chem.* **1961**, 26, 1426; e) H. G. Kuivila, O. F. Beumel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1246; f) M. C. Henry, J. G. Noltes, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 558; g) G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **1957**, 7, 356; h) R. E. Hutton, J. W. Burley, V. Oakes, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 156, 369.
- [54] H. G. Kuivila, *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 47.

- [55] a) Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1993**; b) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407; c) F. Guibe, *Main Group Met. Chem.* **1989**, *12*, 437.
- [56] a) G. Chandra, P. Y. Lo, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1987**, *6*(1), 191; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998.
- [57] a) W. P. Neumann, J. Pedain, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *36*, 2461; b) J. W. Burley, R. E. Hutton, V. Oakes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 803.
- [58] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [59] H. Schumann, B. C. Wassermann, M. Frackowiak, B. Omotowa, S. Schutte, J. Velder, S. H. Mühle, W. Krause, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 189.
- [60] E. A. V. Ebsworth, D W. H. Rankin, S. Cradock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, **1991**.
- [61] a) H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*(5), 666; b) C. Moucheron, A. Kirsch-de Mesmaeker, A. Dupont-Gervais, E. Leize, A. van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12834.
- [62] M. L. Vestal, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 361.
- [63] L. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, *26*, 963.
- [64] a) C. Branden, J. Tooze, *Introduction to Protein Structure*, Garland Publishing, New York, **1991**; b) Y. A. Muller, U. Heinemann, *Chem. unserer Zeit* **1998**, *1*, 22.
- [65] Enraf-Nonius, CAD-4, *Operations Manual*, Enraf-Nonius Delft, Niederlande, **1988**.
- [66] Siemens, SMART and SAINT, *Data Collection and Processing Software for the SMART System*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1995**.
- [67] R. Fröhlich, XCAD4, *Program for data reduction*, Universität Münster, **1994**.
- [68] a) N. Walker, D. Stuart, DIFABS, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 158; b) G. M. Sheldrick, SADABS, *Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, Universität Göttingen, **1996**.
- [69] a) E. Keller, *Chem. unserer Zeit* **1982**, *3*, 71; b) E. Keller, *Chem. unserer Zeit* **1982**, *4*, 116.
- [70] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**.
- [71] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.

- [72] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1993**.
- [73] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [74] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination*, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, **1989**.
- [75] a) M. F. C. Ladd, R. A. Palmer, *Theory and Practice of Direct Methods in Crystallography*, Plenum Press, New York and London, **1980**; b) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher Berlin, Stuttgart, **1994**.
- [76] A. L. Spek, PLATON, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, C-34.
- [77] L. Zsolnai, H. Pritzkow, ZORTEP, *Ortep Program for PC*, Universität Heidelberg, **1994**.
- [78] E. Keller, SCHAKAL, Universität Freiburg, **1988**.
- [79] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, M. Berndt, DIAMOND, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn, **1996**.
- [80] a) M. Frackowiak, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin, **1998**; b) G. J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, *J. Appl. Chem.* **1959**, 9, 179.
- [81] a) H. Gilman, J. F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 935; b) A. E. Bosirov, M. A. Osipova A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1963**, 1507; *C. A.* **1963**, 14021; c) L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5884; d) S. Pawlenko, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Organische Silicium Verbindungen*, 8. Aufl., Teil A-C, Springer, Berlin, **1958**; e) S. D. Rosenberg, J. J. Walburn, T. D. Stankovich, A. E. Balint, H. E. Ramsden, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 22, 1200; f) D. G. Anderson, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, C. M. F. Frazão, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2213; g) D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, D. P. Duncan, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201, 179; h) D. Seyferth, L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 883.
- [82] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4. Aufl., Harper Collins College Publishers, New York, **1993**.
- [83] E. A. Braude, E. A. Evans, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3333.
- [84] S. H. Mühle, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 629.
- [85] A. L. Beauchamp, S. Latour, M. J. Olivier, J. D. Wuest, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 283.

- [86] K. W. Klinkhammer, S. Kühner, B. Regelman, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 241.
- [87] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struc.* **1985**, 128, 21.
- [88] A. D. Mitchell, L. C. Cross, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chem. Soc., Spec. Pub. 11, **1958**.
- [89] F. Schager, R. Goddard, K. Seevogel, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **1998**, 17(8), 1546.
- [90] H. Schumann, B. C. Wassermann, F. E. Hahn, *Organometallics* **1992**, 11(8), 2803.
- [91] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Main Group Met. Chem.* **1997**, 20, 351.
- [92] a) D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 321; b) D. T. Cromer, D., Liberman, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1891; c) R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175.
- [93] G. M. Sheldrick, CIFTAB, *Program for Crystal Structure Report Generation*, Universität Göttingen, **1993**.
- [94] H. Hemling, TABELLE, *Hilfsprogramm zur Tabellierung von Röntgenstrukturdaten auf PC*, **1992**.
- [95] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
- [96] A. G. Davies, M.-W. Tse, J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne, M. F. C. Ladd, D. C. Povey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 791.
- [97] a) J. Müller, U. Müller, A. Loss, J. Lorberth, H. Donath, W. Massa, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1320; b) R. Hillwig, F. Kunkel, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 149.
- [98] R. S. Drago, *J. Chem. Ed.* **1974**, 51(5), 300.
- [99] H. Althaus, H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics* **1999**, 18(3), 328.
- [100] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, S. Kamepalli, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2770.
- [101] a) D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7614; b) S. Wang, D. B. Mitzi, G. A. Landrum, H. Genin, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 724.
- [102] A. L. Spek, PLUTON-92, *Molecular Graphics Program*, University of Utrecht, Niederlande, **1992**.
- [103] L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chem. Soc., Spec. Pub. 18, Supplement, **1965**, S4s.
- [104] G. Becker, J. Egner, M. Meiser, O. Mundt, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 941.

- [105] B. Murray, J. Hvoslef, H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3421.
- [106] A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 803.
- [107] L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, *Polyhedron* **1995**, 14(2), 311.
- [108] L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1163.
- [109] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. D. Hernandez, R. A. Jones, L. L. Rand, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2972.
- [110] K. H. Ebert, R. E. Schulz, H. J. Breunig, C. Silvestru, I. Haiduc, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 93.
- [111] X.-W. Li, J. Lorberth, K. H. Ebert, W. Massa, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 560, 211.
- [112] H. J. Breunig, K. H. Ebert, R. E. Schulz, M. Wieber, I. Sauer, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 735.
- [113] C. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 485, 217.
- [114] S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1044.
- [115] N. W. Alcock, M. Ravindran, G. R. Willey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1063.
- [116] C. J. Carmalt, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, R. J. Errington, J. Havelock, P. Lightfoot, N. C. Norman, A. J. Scott, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3709.
- [117] K. H. Whitmire, J. C. Hutchison, A. L. McKnight, C. M. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1021.
- [118] a) R. D. Rogers, A. H. Bond, S. Aguinaga, A. Reyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2967; b) R. D. Rogers, A. H. Bond, S. Aguinaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2960.
- [119] G. R. Willey, L. T. Daly, M. D. Rudd, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1995**, 14(2), 315
- [120] S. Herzog, J. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, 4, 1.
- [121] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth & Heinemann, Oxford, **1988**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Mühle
Vornamen:	Stefan Heinz
Anschrift:	Am Wasserbogen 12, 13587 Berlin
Geburtsdatum:	04. Juli 1969
Geburtsort:	Hamburg
Eltern:	Ingrid Mühle, geb. Ahlers Heinz Mühle
Geschwister:	eine jüngere Schwester

Schul Ausbildung und Hochschulstudium

09/1976 - 06/1980	Besuch der Grundschule an den Teichwiesen in Hamburg
09/1980 - 05/1989	Besuch des Gymnasiums Buckhorn in Hamburg
06/1989 - 08/1990	Absolvieren des Grundwehrdienstes
10/1990 - 04/1996	Chemiestudium an der Technischen Universität Berlin
10/1992	Ablegung der Diplom-Vorprüfung
08/1993 - 12/1994	Chemiestudium an der University of Oklahoma in den USA
07/1994 - 12/1994	Anfertigung einer Thesis zur Erlangung des akademischen Grades Master of Science unter Leitung von Prof. Dr. D. van der Helm
09/1996	Ablegung der Diplom-Hauptprüfung und Anerkennung der Thesis als Diplomarbeit durch die Technische Universität Berlin
10/1996 - 10/2001	Promotionsstudium an der Technischen Universität Berlin unter Leitung von Prof. Dr. H. Schumann

Referenzen

12/1994	Verleihung des akademischen Grades Master of Science in den USA
12/1995	Erhalt des Stipendiums der Klaus-Koch Stiftung
01/1996 - 09/1996	Studentische Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Schumann
09/1996	Verleihung des akademischen Grades Diplom-Chemiker
12/1996 - 07/2001	Teilnahme am Graduiertenkolleg „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“
01/1997 - 09/1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Schumann
10/1997 - 12/1997	Erhalt eines Doktorandenstipendiums durch das Graduiertenkolleg
01/1998 - 04/1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Schumann
seit 05/1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Lehraufgaben im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Schumann an der Technischen Universität Berlin

Publikationen

1. C. Janiak, S. H. Mühle, H. Hemling, K. Köhler, *Polyhedron* **1996**, 15(9), 1559.
2. H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Winterfeld, S. H. Mühle, G. A. Molander, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 559, 181.
3. H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, S. H. Mühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1811.
4. A. A. Trifonov, E. N. Kirillov, E. A. Fedorova, N. P. Makarenko, M. N. Bochkarev, H. Schumann, S. H. Mühle, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 2274.
5. H. Schumann, D. F. Karasiak, S. H. Mühle, R. L. Halterman, W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 356.
6. S. H. Mühle, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 629.
7. H. Schumann, K. Herrmann, J. Demtschuk, S. H. Mühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1107.
8. A. A. Trifonov, E. N. Kirillov, M. N. Bochkarev, H. Schumann, S. H. Mühle, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, 48, 382.
9. R. Kranich, K. Eis, O. Geis, H.-G. Schmalz, S. H. Mühle, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6(15), 2874.
10. H. Schumann, B. C. Wassermann, M. Frackowiak, B. Omotowa, S. Schutte, J. Velder, S. H. Mühle, W. Krause, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 609, 189.
11. H. Schumann, S. H. Mühle, M. R. Keitsch, *Acta Crystallogr.* **2000**, C56, 48.
12. H. Schumann, D. F. Karasiak, S. H. Mühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1434.
13. H. Schumann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, S. H. Mühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2161.
14. H. Schumann, D. F. Karasiak, S. H. Mühle, W. Kaminsky, U. Weingarten, *J. Organomet. Chem.* **2001**, im Druck.